Série A, N° 2188
N° d'ordre :
3059

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Françoise MAHN

Ingénieur-chimiste I. C. P.
Attachée de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique.

1re **THÈSE.** — Étude des alliages cérium-magnésium.

2e **THÈSE.** — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le Février 1948 devant la Commission d'examen.

MM. L. HACKSPILL..... *Président.*
G. RIBAUD..... } *Examinateurs.*
G. CHAUDRON ..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1947

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du Candidat : **MAHN.**
Prénom : **Françoise.**

Date de la soutenance : février 1948.
Numéro d'ordre : 3059. *Série A, n°* 2188.

MAHN (Françoise). — Étude des alliages Cérium-Magnésium. *Paris,* Masson, 1947. In-8°, 69 p., 34 fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1947. Série A, 2188, N° 3059.

MAHN (Françoise). — Étude des alliages Cérium-Magnésium. *Paris,* Masson, 1947. In-8°, 69 p., 34 fig.

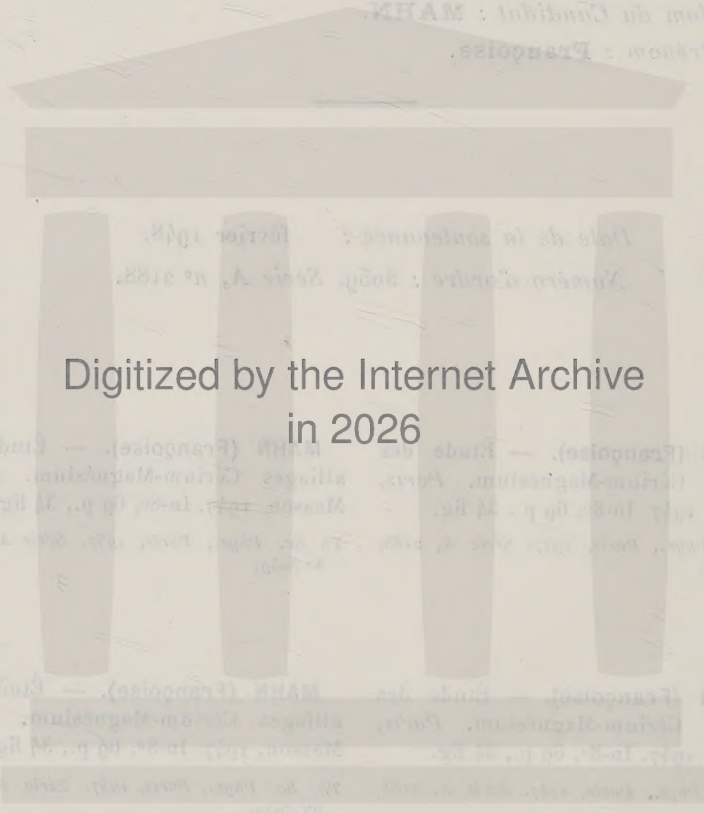
Th. Sc. Phys., Paris, 1947. Série A, 2188, N° 3059.

MAHN (Françoise). — Étude des alliages Cérium-Magnésium. *Paris,* Masson, 1947. In-8°, 69 p., 34 fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1947. Série A, 2188, N° 3059.

MAHN (Françoise). — Étude des alliages Cérium-Magnésium. *Paris,* Masson, 1947. In-8°, 69 p., 34 fig.

Th. Sc. Phys., Paris, 1947. Série A, 2188, N° 3059.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549216_0031

Série A, N° 2188
N° d'ordre :
3059

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Françoise MAHN

Ingénieur-chimiste I. C. P.
Attachée de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique.

1re **THÈSE.** — Étude des alliages cérium-magnésium.

2e **THÈSE.** — Propositions données par la Faculté.

Soutenues le Février 1948 devant la Commission d'examen.

MM. L. HACKSPILL..... *Président.*
G. RIBAUD..... } *Examinateurs.*
G. CHAUDRON ..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1947

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen..... M. J. CABANNES.

PROFESSEURS

L. BLARINGHEM ..	† Botanique.
G. JULIA	† Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
C. MAUGUIN	† Minéralogie.
A. DENJOY	† Théorie des fonctions.
L. LUTAUD	† Géographie physique et Géologie dynamique.
E. DARMOIS	† Enseignement de Physique.
Robert LÉVY	† Physiologie comparée.
Henri VILLAT.....	† Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB	† Géologie.
P. PASCAL.....	† Chimie générale.
M. FRÉCHET.....	† Calcul des probabilités et Physique mathématique.
Mme RAMART-LUCAS.	† Chimie organique.
H. BÉGHIN	† Mécanique physique et expérimentale.
FOCH	† Mécanique expérimentale des fluides.
PAUTHENIER.....	† Electrotechnique générale.
DE BROGLIE.....	† Théories physiques.
JOB.....	† Chimie générale.
PRENANT	† Anatomie et Histologie comparées.
VILLEY	† Mécanique appliquée.
COMBES..... ..	† Physiologie végétale.
GARNIER.....	† Géométrie supérieure.
PÉRES	† Mecanique rationnelle.
HACKSPILL	† Chimie minérale.
LAUGIER.....	† Physiologie générale.
TOUSSAINT.....	† Technique Aeronautique
M. CURIE.....	† Physique (P. C. B.).
G. RIBAUD	† Hautes temperatures.
CHAZY	† Mecanique analytique.
H. GAULT.....	† Chimie appliquée.
CROZE	† Physique théorique et Physique céleste.
DUPONT.....	† Théories chimiques.
LANQUINE.....	† Géologie structurale et géologie appliquée.
VALIRON	† Calcul différentiel et Calcul intégral.
BARRABÉ	Géologie structurale et géologie appliquée.
VAVON.....	† Analyse et mesures chimiques.
G. DARMOIS	† Mathématiques générales
CHATTON.....	† Biologie maritime.
AUBEL.....	† Chimie biologique.
Jacques BOURCART.	Géographie physique et Géologie dynamique.
Mme JOLIOT-CURIE.	† Physique générale et Radioactivité.
PLANTEFOL.....	† Botanique.
CABANNES.....	† Recherches physiques.
GRASSÉ.....	† Zoologie. Évolution des êtres organisés.
PRÉVOST.....	Chimie organique.
BOULIGAND.....	† Application de l'analyse à la géométrie.
CHAUDRON.....	† Chimie.
WYART.....	Minéralogie.
TEISSIER.....	† Zoologie.
MANGENOT.....	† Biologie végétale.
P. AUGER.....	† Physique quantique et relativité.
MONNIER	Physiologie générale.
PIVETEAU.....	Géologie.
ROCARD.....	† Physique.
H. CARTAN.....	Calcul différentiel.
SCHAEFFER.....	† Physiologie des fonctions.
LAFFITTE.....	Chimie (P. C. B.).
LERAY.....	Mécanique théorique des fluides.
FAVART.....	Calcul des Probabilités et Physique-Mathématique.
COULOMB	† Physique du Globe.
Mlle COUSIN	Biologie animale (P. C. B.).
CHRÉTIEN	Analyse et mesures chimiques.
P. DRACH	Evolution des êtres organisés.
CHATELET.....	† Arithmétique et théorie des nombres.
EPHRUSSI.....	† Génétique.
WURMSER	† Biologie physico-chimique.
KASTLER.....	Physique.
BAUER.....	† Chimie-Physique.
RIVIÈRE	Géologie (P. C. B).
GAUTHERET.....	Biologie Végétale (P. C. B).
LUCAS	Physique.
MAX MORAND	Physique.
ARNULF	Optique appliquée.
A. THOMAS.....	Zoologie.
SOLEILLET	Physique
FORTER	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	† Astronomie.
FROMAGEOT	Chimie biologique.
LAPORTE	Physique générale et Radio-activité.

Secrétaire..... R. UNIV. CH. MONIER

BIBLIOTHEEK
LEIDEN

A MES CHERS PARENTS

A Monsieur le Professeur Louis HACKSPILL

Membre de l'Institut

Hommage de reconnaissance.

A Monsieur Félix TROMBE

En témoignage de ma profonde gratitude.

ÉTUDE DES ALLIAGES CÉRIUM-MAGNÉSIUM

Par Françoise MAHN

Ce travail a été effectué au laboratoire des Hautes Températures et des Terres Rares de l'Institut de Chimie de Paris.

Je prie M. le Professeur Louis Hackspill, Membre de l'Institut, Directeur de l'Institut de Chimie de Paris, de bien vouloir trouver ici l'expression de mes sentiments reconnaissants. Je dois à son bienveillant intérêt d'avoir pu m'orienter, après mes études à l'Institut de Chimie, vers la recherche scientifique.

Je remercie tout particulièrement M. Félix Trombe, Maître de Recherches, Directeur du laboratoire. Grâce à ses conseils, son intuition et son appui constant, j'ai pu progresser dans cette chimie si spéciale des hautes températures, des terres rares et mener à bien l'étude magnétique des alliages cérium-magnésium. L'accueil chaleureux et l'ambiance si sympathique de son laboratoire m'ont été extrêmement précieux.

J'adresse enfin mes remerciements à la Fondation Arconati-Visconti et au Centre National de la Recherche Scientifique dont l'aide matérielle a rendu possible l'exécution de ce travail de thèse.

INTRODUCTION

Les éléments de la famille des Terres Rares sont caractérisés par un apport d'électrons (f) dans la couche profonde N. Le lanthane, le premier élément de la série, n'a pas d'électron Nf ; le cérium en possède 1, le praséodyme 2, etc., et le lutécium 14. Ces électrons profonds sont responsables de propriétés magnétiques particulières, variables avec chacun des éléments.

C'est ainsi que les métaux et composés du groupe du cérium (lanthane, cérium, praséodyme, néodyme, samarium) sont, à l'exception du lanthane (1), paramagnétiques et présentent des phénomènes particuliers (cycles, droites coudées) ; alors que, dans le groupe de l'yttrium, plusieurs éléments possèdent, à l'état métallique, un ferromagnétisme intense ; leurs sels sont fortement paramagnétiques. L'étude thermomagnétique du cérium métallique a révélé des anomalies de structure intéressantes ; en particulier, la courbe en $\frac{1}{\chi}$ et T, établie par F. Trombe en 1934 (1), comporte un cycle important indiquant une transformation à basse température.

Récemment F. Trombe et ses collaborateurs, grâce à des mesures magnétiques (2) (3), dilatométriques (4) (5) et électriques (6), ont défini le domaine de stabilité de trois états allotropiques du cérium métallique : α, β, γ.

Le cérium étant le seul métal rare pour lequel ces changements de structure aient été établis systématiquement, il m'a paru intéressant d'en étudier magnétiquement l'évolution en diluant cet élément dans un métal non magnétique, le magnésium.

D'autre part, les propriétés magnétiques des alliages cérium-magnésium semblaient en elles-mêmes dignes d'intérêt ; un léger ferromagnétisme avait en effet été constaté par Haughton et Schofield (7) sur les alliages titrant de 20 à 40 o/o de cérium.

Je me suis proposé également de déterminer les relations des propriétés magnétiques de ces alliages avec le diagramme d'état. Etabli par Vogel (8) en 1915, ce diagramme indique (fig. 1) trois composés stables à température ordinaire : $CeMg_6$, $CeMg_3$ et CeMg. Le premier correspond à un point de transition, les deux autres à des maxima correspondant respectivement aux températures de 780° et 738° C ; le diagramme est donc situé tout entier en dessous de la température de fusion du cérium. Il existe un domaine étroit de solution solide du

(1) Le lanthane métallique est faiblement paramagnétique ; son oxyde pur est diamagnétique.

composé CeMg dans $CeMg_3$. Enfin, Vogel signale une réaction en phase solide. La combinaison Ce_4Mg, formée à partir du liquide, se décomposerait à 497° C : $Ce_4Mg \rightarrow CeMg + {}_3Ce$. Selon Guertler (9), l'effet thermique observé correspondrait à la réaction :

$$_2Ce + CeMg \rightarrow Ce_3Mg \quad \text{ou} \quad Ce + CeMg \rightarrow Ce_2Mg,$$

et on pourrait, contrairement aux observations de Vogel, mettre en évidence à température ordinaire un composé du type Ce_2Mg ou Ce_3Mg.

Les examens microscopiques n'ont pas apporté d'éclaircissement à

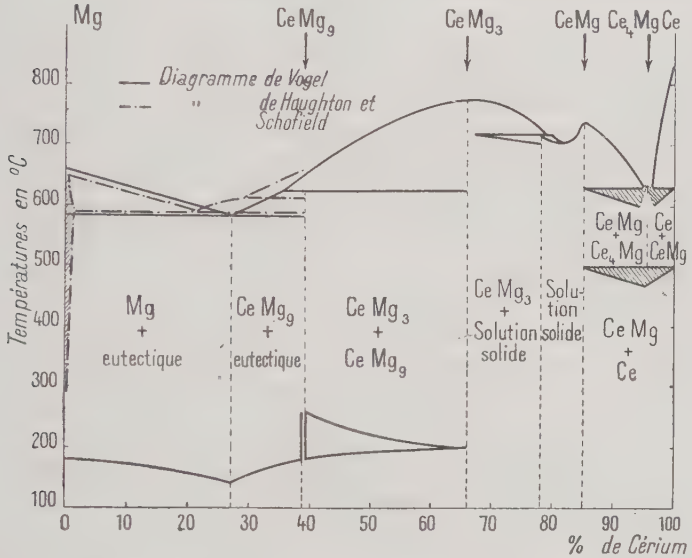


Fig. 1. — Diagramme d'équilibre des alliages cérium-magnésium.

ce sujet. Il m'a semblé aussi que les mesures magnétiques permettraient de trancher la question.

En vue de ces recherches magnétiques, j'ai tout d'abord mis au point différentes méthodes de préparation et de dosage des alliages cérium-magnésium ainsi que la détermination de leur densité. J'exposerai ensuite le principe et les résultats de la mesure des coefficients d'aimantation en fonction du champ, de la température et de la concentration ; en prenant tour à tour comme variable un de ces trois facteurs, les deux autres restant constants. Les propriétés magnétiques et dilatométriques des alliages à très faible teneur en magnésium seront décrites ensuite. Enfin, j'essaierai d'établir un bilan des indications que donnent les mesures paramagnétiques dans la détermination du diagramme d'équilibre.

CHAPITRE PREMIER

Préparation des alliages cérium-magnésium.

1° **Travaux antérieurs.** — *a*) Muthmann et Beck (10) ont préparé en 1908, par fusion directe des deux métaux sous un flux de chlorures alcalins, un alliage titrant 47 o/o de cérium et 53 o/o de magnésium. D'après les constantes physiques indiquées : point de fusion F = 623° C, densité D = 7,04, le cérium employé contient une forte proportion d'autres métaux rares ; les propriétés décrites ne peuvent donc pas être retenues comme caractéristiques des alliages de cérium.

En vue de l'étude du diagramme d'état des alliages cérium-magnésium, Vogel, en 1915, utilise un cérium dont la pureté est meilleure mais qui contient encore une proportion notable des autres éléments des terres rares (cérium à 93,5 o/o, F = 840° C) (8). Cet auteur décrit les conditions de préparation des alliages à partir de leurs constituants. Les métaux sont fondus en creuset de carbone, dans une atmosphère d'oxyde de carbone, sans qu'il y ait formation notable de carbure. Le cérium et le magnésium, du fait de leur grande différence de densité, sont difficilement miscibles à l'état liquide et ne se combinent que lentement ; aussi faut-il agiter énergiquement (au moyen d'une tige de fer peu attaquée) le mélange fondu chauffé à 900° C et effectuer une deuxième fusion pour avoir un lingot homogène. De plus, le titre en cérium des alliages obtenus est inférieur au titre prévu.

b) Certains brevets mentionnent l'obtention d'alliages de métaux des terres rares et de magnésium par des procédés indirects :

1° déplacement des chlorures de terres rares par le magnésium fondu (11),

2° action du magnésium sur un composé de cérium (12).

On voit donc la possibilité de préparer les alliages cérium-magnésium soit à partir de leurs constituants, soit par action du magnésium sur un composé de cérium sans isolement préalable du métal rare. Les deux méthodes présentent des avantages et des inconvénients ; j'ai utilisé l'une et l'autre et étudié l'influence des différents facteurs qui peuvent conduire aux meilleures conditions opératoires. Le but principal de ce travail étant la détermination des propriétés magnétiques des alliages cérium-magnésium, je me suis préoccupé d'obtenir ces alliages aussi purs que possible en employant des matières premières et un matériel spécialement purifiés.

2° **Pureté des produits employés.** — Comme on le verra plus loin, le fer, même à l'état de traces, a une influence considérable sur les propriétés magnétiques du cérium, sur celles du magnésium et des alliages cérium-magnésium. Aussi l'emploi de métaux exempts de fer s'est révélé indispensable.

Le *magnésium*, fourni par la Société Alais-Froges-Camargues, titre 99,99. La seule impureté gênante est le fer (0,001 o/o).

Le *cérium* utilisé titre 99,8. Il contient moins de 0,1 o/o des autres terres rares, 0,07 o/o de silicium et 0,0002 o/o de fer. Il est préparé selon la méthode décrite par Ch. Henry la Blanchetais (13) : double électrolyse ignée d'un chlorure céreux fondu exempt de fer. On effectue, pour purifier le chlorure céreux, une précipitation fractionnée en utilisant un courant d'air chargé en ammoniac (14) (15). Le fer précipite le premier si l'on a pris soin de l'amener à l'état ferrique (on emploie comme oxydant O_2H_2 en milieu acide) ; l'hydroxyde ferreux, en effet, est soluble dans les sels ammoniacaux.

3° **Préparation des alliages à partir de leurs constituants.** — A. Fusion sous flux. — Le fer, Vogel l'a noté dans ses essais, est insoluble dans le magnésium et par conséquent très peu attaqué par le mélange cérium-magnésium. Cependant, les alliages étant préparés en vue d'essais magnétiques où la plus petite trace de fer joue un rôle important, j'ai utilisé un matériel et des réactifs aussi purs que possible et ne comportant pas de pièces de fer. Suivant le titre de l'alliage, j'ai employé deux types de creusets différents :

1) *Pour les alliages riches en magnésium* (100 à 40 o/o de magnésium) : un creuset de carbone recouvert intérieurement de feuilles minces de molybdène, du même type que celui décrit dans un précédent travail effectué en collaboration avec F. Trombe (16). On a vu les nombreux avantages de ce procédé. Cependant, pour de trop fortes proportions de cérium ($Ce > 60$ o/o), il n'est pas d'un emploi commode ; l'alliage adhère alors fortement au molybdène et il en résulte toujours une perte de métal rare.

2) *Pour les alliages riches en cérium :* un creuset de silice fondue dont l'attaque par le cérium est faible (ce genre de creuset est au contraire à éliminer lorsque le titre en magnésium est élevé, car ce métal attaque très fortement la silice).

Le creuset est chauffé dans un four à résistance de nichrome ; un thermocouple permet de repérer la température. Lorsque celle-ci atteint 850° C, le flux est versé dans le creuset.

J'étudierai plus loin l'influence des flux de fusion sur la pureté des produits obtenus ; celui que j'ai employé principalement a la composition suivante :

Cl_2Ca	85 o/o
F_2Ca	15 o/o

Dans le mélange fondu, le magnésium puis le cérium sont introduits successivement. Ce dernier, beaucoup plus dense, entraîne le magnésium au fond du creuset. Les deux métaux, bien que séparés en deux couches liquides, restent cependant en contact (fig. 2, schéma I) ; l'agitation permet alors l'obtention d'un alliage. Au contraire, si le cérium est introduit le premier, le magnésium reste à la surface du bain de sels fondus (schéma II) ; malgré l'agitation, une quantité importante de magnésium ne se combine pas au cérium et, restant en surface, risque d'être oxydée.

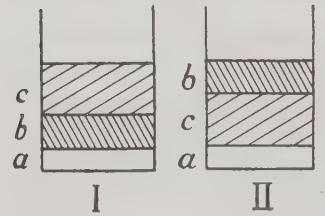


Fig. 2. — *a*) Cérium ; *b*) magnésium ; *c*) flux.

Après l'agitation réalisée à l'aide d'une spatule de molybdène, on laisse reposer quelques minutes à température constante. Malgré ces précautions, le lingot obtenu (1 à 10 g. suivant le titre) n'est pas très homogène ; une deuxième et, pour les alliages riches en cérium, une troisième fusion sont nécessaires (1). Comme l'a remarqué Vogel, la teneur en cérium de l'alliage final est notablement inférieure à la quantité de métal rare introduite (2). Du fait de l'agitation, le cérium se disperse dans le flux en petits globules qui ne se rassemblent pas tous pendant la décantation. Cet inconvénient disparaît lorsque l'on refond un alliage homogène ; la perte en cérium est alors très faible.

Etude des différents flux de fusion. — La présence, après préparation, de proportions relativement importantes de cérium dans le flux m'a conduite à examiner si, inversement, l'alliage pouvait contenir de petites quantités de métaux alcalins ou alcalino-terreux. A cette occasion, j'ai analysé les alliages fondus sous différents sels.

1° Cl_2Ca. — Son point de fusion 775° C est assez élevé, mais l'introduction d'un faible pourcentage de fluorure l'abaisse considérablement. Ainsi le mélange Cl_2Ca 85 o/o + F_2Ca 15 o/o fond à 555° C.

J'ai utilisé ce flux, successivement pour la fusion du magnésium seul, puis celle d'un alliage cérium-magnésium titrant 30 o/o de cérium. Dans le lingot obtenu, le calcium est dosé par la méthode suivante.

Le métal rare est éliminé par l'ammoniaque en présence de sels ammoniacaux. La séparation calcium-magnésium est effectuée ensuite en trois stades :

(1) D'après la forme du diagramme d'équilibre, on peut prévoir que ces alliages qui ont un grand intervalle de solidification seront difficilement homogènes.

(2) Le dosage des alliages ainsi préparés est donc indispensable.

a) enrichissement de l'alliage en calcium par dépôt des sulfates en milieu alcoolique ;

b) première précipitation à l'oxalate d'ammonium ;

c) deuxième précipitation à l'oxalate d'ammonium.

Le très faible résidu obtenu correspondrait à une teneur en calcium de 0,05 o/o. Un examen spectrographique a montré que ce résidu, constitué par de la magnésie, ne contient pas de calcium (1). *Par conséquent, il n'y a aucune réaction, aux températures de mes expériences (< 1 000° C), entre le chlorure de calcium et l'alliage de métal des terres rares.*

2° ClK (F = 770° C). — Comme précédemment, un alliage à 30 o/o de cérium a été fondu et maintenu quelques minutes en contact avec le chlorure de potassium.

Le potassium est dosé à l'état de chlorure. Le magnésium et le cérium sont précipités par le carbonate d'ammonium en milieu alcoolique. On élimine ensuite toute trace de ces deux métaux par la 8-hydroxyquinoléine. Le potassium constitue le résidu. L'alliage en contient 0,2 o/o.

3° ClNa (F = 801° C). — Des essais identiques ont permis de déceler 0,1 o/o de sodium dans l'alliage cérium-magnésium.

Les essais précédents montrent que l'emploi de sels de calcium comme flux de fusion n'introduit aucune impureté dans l'alliage ; celui-ci peut être utilisé pour des mesures magnétiques. Par contre, si l'on utilise les chlorures de sodium ou de potassium, l'alliage final contient de petites quantités des métaux correspondants.

Le procédé de préparation décrit plus haut est simple et très rapide malgré l'obligation de refondre les lingots obtenus. L'inconvénient est la dispersion du métal rare dans le flux ; on n'obtient pas les titres désirés et surtout on perd des proportions importantes (10 à 20 o/o) de cérium (proportions d'autant plus grandes que la masse d'alliage est plus petite et que le titre en cérium est plus élevé). Dans mes essais, utilisant une quantité limitée de cérium spécialement purifié et opérant sur des masses de 1 g. environ, j'ai préparé par cette méthode assez peu d'alliages riches en cérium. C'est pourquoi j'ai dû mettre au point un procédé de fusion du magnésium et du cérium évitant la dispersion de métal rare.

B. Fusion dans une atmosphère d'argon pur. — La préparation des alliages cérium-magnésium ne peut être effectuée sous vide ; dans ces conditions, en effet, le magnésium se sublime dès 600° C, avant que la fusion ne soit réalisée.

(1) Ces déterminations spectrographiques ont été faites par M. Bardet, Directeur à l'Institut d'Hydrologie. Je le remercie vivement ainsi que sa collaboratrice Mlle Lagrange qui a bien voulu me guider dans les dosages de traces de métaux alcalins et alcalino-terreux.

La plupart des gaz employés industriellement forment avec le cérium des combinaisons : oxydes, nitrures, hydrures. L'azote donne un nitrure ; l'oxyde de carbone et le gaz carbonique oxydent le cérium.

$$_2Ce + {}_3CO \rightarrow Ce_2O_3 + {}_3C$$
$$_4Ce + {}_3CO_2 \rightarrow {}_2Ce_2O_3 + {}_3C$$

Les carbures d'hydrogène forment des hydrures (1). Seul un gaz rare, exempt de toute trace d'oxygène et d'azote, fournit une atmosphère inerte. Dans mes essais, j'ai employé l'argon.

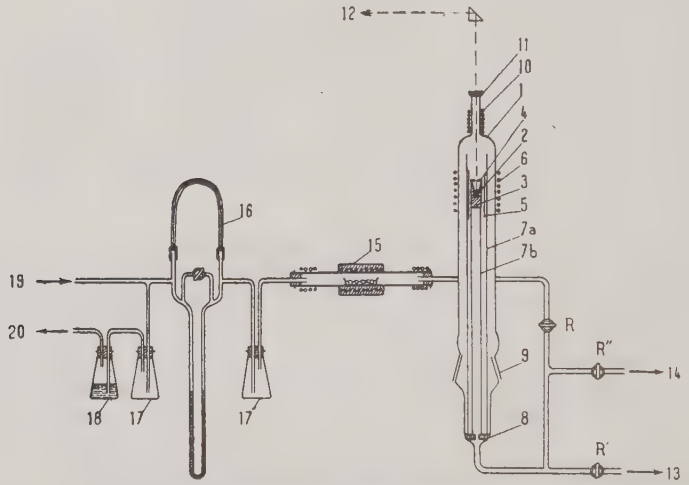


Fig. 3. — Appareil de préparation des alliages en atmosphère inerte. [1] tube de pyrex ; [2] métaux à fondre ; [3] creuset de magnésie ; [4] couvercle ; [5] feuille de molybdène ; [6] chauffage haute fréquence ; [7] tubes de silice ; [8] rondelle isolante ; [9] rodage ; [10] circuit de refroidissement ; [11] glace optiquement plane ; [12] mesure optique de la température ; [13] canalisation de vide ; [14] mesure du vide ; [15] four de purification ; [16] manomètre différentiel à huile ; [17] flacons de garde ; [18] flacon à acide sulfurique ; [19] arrivée de l'argon ; [20] sortie de l'argon.

L'appareil de préparation des alliages en atmosphère inerte est représenté figure 3 ; il se compose de trois parties :

1) un dispositif de purification de l'argon,

2) une pompe à vide primaire,

3) le tube contenant le creuset de fusion.

1) L'argon technique circule de façon continue de [19] à [20] avec une très légère surpression. L'appareil de purification et le tube de

(1) Entre 800° et 950° C, température de préparation des alliages, il n'y a pas formation de carbure.

fusion sont placés en dérivation sur ce circuit. Le débit de l'argon admis dans le dispositif de préparation est réglé grâce à un manomètre différentiel à huile [16]. Dans le four de purification [15], le gaz abandonne, sur un métal mixte des terres cériques chauffé à 600° C, les traces d'oxygène et d'azote qu'il pouvait contenir ; à la condition, toutefois, que sa vitesse de circulation soit suffisamment faible. Le robinet R règle l'admission du gaz pur dans le tube de pyrex [1].

2) L'absorption de l'air contenu primitivement dans le tube de fusion se fait grâce à une pompe rotative à palettes [13] donnant un vide primaire de l'ordre de 1/100 mm. Une jauge de Mac Leod permet de mesurer le vide [14].

3) L'appareil de préparation, disposé verticalement, est un tube de pyrex [1] de 5 cm. de diamètre et de 55 cm. de longueur, effilé à l'extrémité supérieure et fermé par une glace optiquement plane [11]. La partie inférieure communique avec les canalisations de vide et d'argon ; elle porte un rodage permettant de retirer facilement le tube et son contenu.

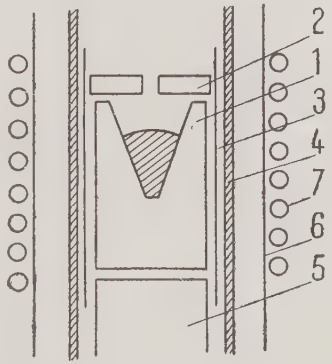


Fig. 4. — Creuset de fusion. [1] creuset (hauteur : 30 mm. ; diamètre : 20 mm. ; épaisseur du fond : 12 mm.) ; [2] couvercle ; [3] feuille de molybdène ; [4] tube de silice protecteur ; [5] support de silice ; [6] tube de pyrex ; [7] enroulement inducteur.

Le chauffage est réalisé par induction haute fréquence [6] sur un cylindre de molybdène [5].

A l'intérieur du tube, le creuset contenant l'alliage est supporté par un tube de quartz [7*b*]. Un deuxième tube de quartz [7*a*] plus large et concentrique est placé comme isolant entre le cylindre chauffant et la paroi de pyrex ; celle-ci, refroidie par un courant d'eau ([6] et [10]), ne subit pas d'échauffement notable.

Le creuset est muni d'un couvercle percé d'un petit trou circulaire (1). Il est en magnésie fondue. Plusieurs de ces creusets ont été préparés spécialement pour cet usage, à partir de magnésie pulvérulente, par agglomération dans un moule de carbone et cuisson au four Tammann à 2500° C. L'intérieur est conique (fig. 4), ce qui permet de sortir plus facilement l'alliage obtenu. Cependant, au cours de la fusion, ce dernier noircit la magnésie et la pénètre assez loin en profondeur. Cet inconvénient disparaît

(1) L'alliage se trouve ainsi placé dans un corps noir dont on peut mesurer optiquement la température.

lorsque le fond et les parois du creuset sont recouverts de magnésie pulvérulente qui, au contraire de la magnésie fondue, n'est pas pénétrée par l'alliage liquide. La préparation n'est alors accompagnée d'aucune perte en métal et la magnésie sert de décapant ; après refroidissement, l'alliage se présente sous la forme d'un globule compact recouvert d'une lame mince d'oxyde de couleur irisée.

Marche d'une opération. — L'appareil de fusion et le creuset sont préalablement chauffés sous vide, avant l'introduction du magnésium et du cérium, pour éliminer la vapeur d'eau et les gaz adsorbés. Après refroidissement, le cérium et le magnésium [2] sont introduits dans le creuset [3] (le magnésium, plus léger, est placé à la partie inférieure). Afin d'éliminer toute trace d'air, on fait d'abord le vide dans l'appareil ; puis celui-ci est mis en communication avec l'arrivée d'argon pur qui entre à une vitesse très lente ; lorsque la pression d'argon dans le tube est égale à la pression atmosphérique, on ferme le robinet R. Ces deux opérations, vide et arrivée d'argon sont répétées une seconde fois. Après la deuxième admission d'argon, R est laissé ouvert et l'on commence le chauffage. Le chauffage par induction haute fréquence est très rapide. La température maximum atteinte, 900° C environ, est mesurée à l'aide d'un pyromètre à disparition de filament ; elle est maintenue quelques minutes. Au cours du refroidissement, le gaz contenu dans le tube diminue de volume, il faut alors surveiller attentivement la vitesse du courant d'argon et l'augmenter s'il en est besoin, afin d'éviter toute rentrée d'air.

Tableau I

Matières premières { Cérium . . 0,5505 g. ; Magnésium. 0,1103 g. } 0,6608 g. d'alliage		
Puissance admise sur le circuit H. F. en watts	Température du creuset (corps noir) en ° C	Temps en minutes
900		0
1 200		5
1 400		9
1 550		11
1 750		14
1 900		16
2 050	800	18
2 200		21
2 300	880	22
»	910	24
arrêt		26
Produit obtenu : 0,6533 g. d'alliage Perte en magnésium : 1 o/o		

Cette méthode permet d'opérer sur des quantités très petites, sans que la dispersion du cérium soit à craindre. Je l'ai utilisée surtout pour la préparation d'alliages riches en cérium (100 à 60 o/o de cérium); la masse d'alliage obtenu étant de l'ordre de 1 g. On trouvera au tableau I les caractéristiques de préparation d'un alliage titrant 85 o/o de cérium; les dimensions du creuset employé sont indiquées figure 4.

Le produit obtenu est très pur et homogène. Cependant, il y a toujours une légère perte de magnésium, ce métal ayant, à 900° C, une tension de vapeur déjà appréciable (100 mm. de mercure). Il faut donc en mettre un léger excès pour avoir le titre désiré.

Ce procédé présente l'inconvénient d'être lent; la série des opérations décrites demande 3 heures. C'est pourtant la seule méthode que l'on puisse employer pour la préparation, sans perte de métal rare, de petites quantités d'alliages.

4° **Préparation des alliages par déplacement puis distillation.** — A. Déplacement des métaux rares de leurs chlorures par le magnésium. — Neumann et Richter (17) ont déterminé, à différentes températures, les tensions de décomposition des électrolytes fondus. Les chlorures de terres rares possèdent un coefficient de température supérieur à celui du chlorure de magnésium (18). Une élévation de température, augmentant l'écart entre les courbes, favorise donc le déplacement des métaux rares de leurs chlorures par le magnésium dans les limites où le système reste condensé. En particulier, dans le cas du cérium, ce déplacement devient possible au-dessus de 600° C.

L'étude systématique de la réaction :

$$_2Cl_3M + {}_3Mg \rightleftarrows {}_3Cl_2Mg + {}_2M$$

a été entreprise par F. Trombe et moi-même (16) (19) en vue de l'obtention de cérium et de néodyme, métaux du groupe cérique et de gadolinium, métal du groupe yttrique. Une fois la méthode mise au point, je l'ai appliquée à la préparation des alliages cérium-magnésium.

Les alliages obtenus titrent, dans les meilleures conditions de rendement, 10 o/o de métal rare environ; le déplacement étant limité par la réaction inverse.

Les différents facteurs influençant le rendement en métal rare ont été étudiés précédemment (16). Je n'y reviendrai pas ici.

Les alliages cérium-magnésium titrant 10 o/o de cérium sont obtenus avec un rendement maximum de 42 o/o. Les conditions opératoires sont alors les suivantes :

Masse de magnésium : 50 g.,

Masse de sels fondus : 50 g. d'un mélange de $CeCl_3$, KCl et NACl (1) contenant 17,5 g. de chlorure de cérium,

Température de fusion : 800° C,

Agitation,

Temps de contact : 1/4 d'heure.

L'alliage ainsi réalisé est homogène.

Pour préparer des alliages titrant de 0 à 10 o/o, il suffit de réduire la quantité de chlorure de cérium contenue dans le sel fondu, proportionnellement à la concentration de l'alliage. Ainsi, pour avoir un alliage à 4 o/o, il n'est besoin d'introduire dans le mélange de chlorures alcalins que $17{,}5 \times \frac{4}{10} = 7$ g. de chlorure de cérium.

B. Distillation des alliages dans une atmosphère d'argon pur. — L'élimination progressive du magnésium qui permet de préparer des alliages plus riches en cérium peut être effectuée sous haut vide ou dans une atmosphère inerte. La première méthode a été décrite à propos de la préparation, à l'état pur, du cérium, du néodyme et du gadolinium (16). Dans ce cas, le départ du magnésium se fait très facilement, dès 600° C, à partir d'une phase solide dont le rapport $\frac{\text{surface}}{\text{volume}}$ est assez important ; pour que cette élimination soit progressive, il faut maintenir la température au-dessous du point de fusion de l'alliage ; aussi en fin d'opération le résidu obtenu est disséminé au fond du creuset et sa récupération nécessite une nouvelle fusion. L'emploi d'une atmosphère d'argon, comme il a été indiqué pour la préparation du praséodyme et de l'yttrium (20), demande une température plus élevée (900° à 1 200° C) pour provoquer le départ du magnésium. De ce fait, l'alliage est à l'état liquide depuis le début de la sublimation et, quel que soit son titre, se rassemble en un seul globule compact. C'est pourquoi j'ai préféré me servir de ce dernier procédé pour réaliser des alliages titrant plus de 10 o/o de cérium.

Le dispositif et le processus de distillation ont été décrits dans un travail précédent (16). L'atmosphère inerte est réalisée comme au paragraphe 3.

Lorsque la pression d'argon dans l'appareil est égale à la pression atmosphérique, on élève lentement et progressivement la température pour éviter toute projection de cérium. Dès 900° C, le magnésium commence à se sublimer ; il faut cependant atteindre 1 150° C pour

(1) L'emploi des chlorures alcalins n'a pas ici d'inconvénient ; il permet de diminuer la densité du bain de sels fondus et, s'il s'introduit dans l'alliage de petites quantités de potassium et de sodium, elles sont éliminées au cours de l'enrichissement des alliages par distillation du magnésium.

obtenir une concentration suffisante du métal rare. Le temps de chauffage à 1 150° C est à peu près proportionnel à la masse de magnésium condensé. A cette température et dans les conditions décrites, il faut 1/2 heure pour éliminer 1 g. de magnésium. En réglant le temps de chauffage, on peut donc préparer toute la gamme des concentrations jusqu'au cérium pur. Si l'on désire enlever toute trace de magnésium, le métal rare doit subir ensuite un traitement thermique sous haut vide.

L'ensemble de ces deux opérations, déplacement et distillation, réalise donc la préparation des alliages cérium-magnésium pour toute leur concentration. Procédant par enrichissements successifs d'un même lingot il permet d'étudier toute la gamme des alliages en utilisant une quantité relativement petite de métal rare. De plus, les échantillons obtenus sont parfaitement homogènes. L'inconvénient de ce procédé est de concentrer dans l'alliage les impuretés non volatiles (le fer en particulier) des matières premières. C'est pourquoi je n'ai pu l'employer pour la préparation d'alliages riches en cérium destinés à des mesures magnétiques.

Pour obtenir des alliages purs, exempts de fer, il faut, au préalable, purifier les chlorures de terres rares et surtout utiliser un magnésium d'un haut degré de pureté (si possible du magnésium sublimé).

En résumé, il existe plusieurs procédés de préparation des alliages cérium-magnésium. Suivant la quantité de matières mise en jeu et la pureté exigée pour l'alliage, on peut employer les unes ou les autres. Si l'on possède assez de cérium, il est commode d'utiliser la méthode directe avec flux de fusion. Au contraire, si l'on ne dispose que de très peu de cérium, la méthode par déplacement et distillation est préférable. Enfin, les alliages exempts de fer s'obtiennent à partir d'un cérium très pur par union directe avec le magnésium dans une atmosphère inerte.

CHAPITRE II

Dosages.

1° **Dosage du magnésium.** — a) *Méthode au pyrophosphate.* — Dans les alliages de titre moyen, le magnésium est dosé à l'état de pyrophosphate selon le procédé classique.

Après dissolution de l'alliage dans l'acide chlorhydrique (1), le cérium est séparé, sous forme d'hydroxyde $Ce(OH)_3$, par l'ammoniaque en présence de sels ammoniacaux. Dans ces conditions, si l'on opère à froid, le magnésium reste en solution (2). Du filtrat, évaporé à sec, les sels ammoniacaux sont chassés par calcination. Cette opération est d'une nécessité absolue lorsque la teneur de l'alliage en magnésium est faible, car la présence d'une grande quantité de chlorure d'ammonium change la solubilité du phosphate ammoniaco-magnésien. Le résidu de la calcination, constitué par la magnésie, est repris par l'acide chlorhydrique et précipité à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien. Par chauffage à 1 000° C, celui-ci se transforme en pyrophosphate :

$$_2PO_4MgNH_4{}_6H_2O \rightarrow P_2O_7Mg_2 + {}_7H_2O + {}_2NH_3.$$

Des essais témoins, réalisés sur des masses connues d'un mélange de cérium et de magnésium, montrent que l'on retrouve à 1/1 000 près les quantités introduites.

Lorsque la teneur en magnésium est inférieure à 10 o/o, l'hydroxyde de cérium peut entraîner un peu de magnésie ; il convient alors de le redissoudre et d'effectuer une deuxième séparation.

b) *Méthode à la 8-hydroxyquinoléine.* — Si l'on veut déterminer avec précision des titres en magnésium inférieurs à 1 o/o, la méthode précédente n'est plus assez sensible ; surtout si les masses d'alliages mises en jeu sont faibles ($<$ 0,1 g.). L'emploi de la 8-hydroxyquinoléine est alors préférable. L'élimination du cérium (3 précipitations

(1) L'acide nitrique, qui permet tout aussi bien la dissolution des alliages, donne un nitrate d'ammonium déliquescent qu'il est très difficile d'éliminer par calcination.

(2) Les hydroxydes de terres rares forment des solutions colloïdales très lentes à floculer ; il convient par conséquent de laisser reposer 24 heures le précipité avant d'effectuer la filtration.

sont nécessaires) et la calcination des sels ammoniacaux sont faites comme précédemment. L'entraînement du magnésium a lieu à chaud, en présence d'un excès d'ammoniaque et de sels ammoniacaux, par addition d'une solution alcoolique à 5 o/o de 8-hydroxyquinoléine, comme l'ont indiqué Hopkins et Williams (21). Le précipité jaune formé a la composition $Mg(C_9H_6ON)_2.4H_2O$; après essorage sur creuset Berlin taré, puis séchage à l'étuve 100°-105°, ce produit perd 2 molécules d'eau. On pèse finalement : $Mg(C_9H_5ON)_2.2H_2O$ (1).

Sa masse est 14 fois plus grande que celle du magnésium, ce qui permet, en employant une balance au 1/100 mg., de doser, dans 0,1 g. d'alliage, 0,1 o/o de magnésium avec la précision de 2 o/o environ, soit 1 10 000 de magnésium. Comme on le verra plus loin, cette précision est nécessaire si l'on veut suivre l'évolution des propriétés physiques du cérium par addition de 0 à 1 o/o de magnésium.

2° **Dosage du cérium.** — L'hydroxyde de cérium, séparé de la magnésie, donne après calcination le bioxyde CeO_2. C'est sous cette forme qu'est dosé le cérium.

3° **Dosage des impuretés.** — a) *Silicium.* — Les petites quantités de silicium introduites dans le cérium au cours de l'électrolyse ignée sont dosées à l'état de silice SiO_2.

b) *Fer.* — L'emploi du sulfocyanure de potassium permet la détermination qualitative et quantitative de cet élément par colorimétrie. On arrive ainsi à déceler 1/1 000 000 de fer dans 0,1 g. d'alliage.

(1) Des essais spectrographiques effectués par Mlle Boulanger ont montré que ce précipité est exempt de cérium ; inversement l'oxyde de cérium ne contient pas de magnésium.

CHAPITRE III

Densité des alliages.

Seuls les composés définis ont fait jusqu'ici l'objet d'une étude. Citons les mesures de Biltz et Pieper (22) sur $CeMg_3$ ($d = 3{,}32$) et CeMg ($d = 4{,}60$); les calculs de densité effectués, à partir des dia-

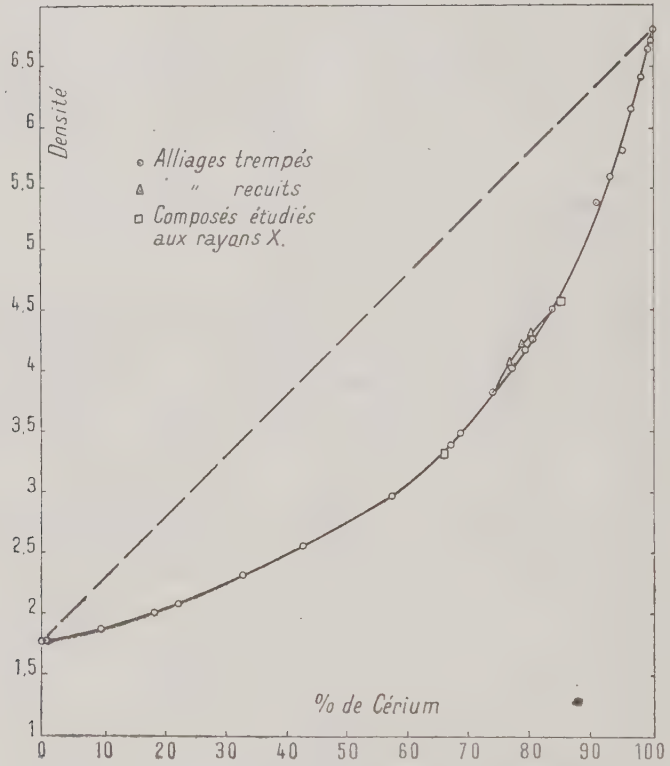


Fig. 5. — Densité des alliages cérium-magnésium.

grammes de rayons X, par Rossi et Iandelli (23) sur $CeMg_3$ ($d = 3{,}43$), par Nowotny (24) sur CeMg ($d = 4{,}57$). $CeMg_3$ a une structure cubique; chaque cube élémentaire de côté $a = 7{,}37$ Å contient 4 molécules. Pour CeMg, la maille élémentaire est un cube centré ($a = 3{,}89$ Å); le réseau, celui du chlorure de cérium; la distance interatomique Mg → Ce, 3,37 Å; ce qui indique une forte contraction (3,38 contre 3,65 Å).

Laves (25) donne la constante réticulaire ($a = 8{,}71 \pm 0{,}01$ Å) d'un

alliage dont la formule correspondrait à $CeMg_2$; mais un tel composé n'a pas été mis en évidence au cours de l'analyse thermique.

J'ai déterminé, pour de nombreuses concentrations, la densité des alliages cérium-magnésium par la méthode de la balance hydrostatique avec le dispositif de F. Trombe (18).

Cette étude nécessite l'emploi d'un liquide suffisamment dense, mouillant les alliages, mais inactif vis-à-vis d'eux au point de vue chimique. Le tétrachlorure de carbone remplit ces conditions. Sa densité, voisine de 1,6 à température ordinaire, varie avec la température ; aussi sa détermination doit-elle précéder celle de la densité de l'alliage. On utilise, à cet effet, comme corps de référence de densité connue, une petite ampoule scellée contenant du mercure. Les résultats de ces mesures sont reportés au tableau II. La courbe représentant la variation de la densité des alliages en fonction du titre en cérium est continue (1) et située tout entière au-dessous de la droite qui symbolise le mélange idéal Ce + Mg (fig. 5). Elle est tout à fait semblable à la représentation que l'on obtient pour les alliages binaires constitués par un métal lourd et un métal léger ; par exemple, celle des alliages magnésium-cadmium déterminée par L. Guillet (26). Les diagrammes d'état de ces deux sortes d'alliages sont très différents. Il semble donc que la variation de la densité n'ait pas de rapport avec le diagramme d'état ; en particulier, elle ne donne aucune indication sur l'existence des combinaisons définies du cérium et du magnésium.

TABLEAU II

Titre		Densité		Titre		Densité	
o/o Ce	o/o Mg	Alliage trempé	Alliage recuit	o/o Ce	o/o Mg	Alliage trempé	Alliage recuit
100	0	Ceγ 6,78	Ceβ 6,74	69,5	30,5	3,56	
99,5	0,5	6,69		68,4	31,6	3,47	
99,0	1,0	6,62		66,8	33,2	3,38	
98,2	1,8	6,41		65,8	$CeMg_3$	3,32 (Biltz et Pieper)	
96,5	3,5	6,15					
95,0	5,0	5,80		57,5	42,6	2,94	
93,0	7,0	5,59		42,9	67,1	2,55	
90,8	9,2	5,38		39,0	$CeMg_8$		
85,0	CeMg	4,57 (Nowotny)		33,3	66,7	2,31	
				22,5	77,5	2,08	
83,5	16,5	4,50		18,5	81,5	1,98	
80,5	19,5	$4,26_4$	4,33	10,0	90,0	1,85	
79,3	20,7	$4,17_7$	4,22	0,8	99,2	1,74	
77,0	23,0	4,02	4,07	0	100	1,74	
74,0	26,0	3,82					

(1) Elle passe, aux concentrations des composés $CeMg_3$ et CeMg, par les valeurs de Biltz et Pieper et de Nowotny.

Cependant, on peut faire, au sujet de l'évolution de ces densités en fonction du titre, quelques remarques intéressantes :

1° Dans le domaine de concentration où Vogel (8) a mis en évidence une solution solide du composé CeMg dans $CeMg_3$, le recuit au-dessus de 700° K provoque une augmentation sensible de la densité (2 o/o environ). En tout autre point du diagramme, celle-ci n'est pas modifiée par traitement thermique. Ce phénomène est dû à une transformation subie par les solutions solides au voisinage de 700° K, comme le montre l'étude magnétique en fonction de la température (voir chap. V).

2° On peut utiliser la diminution rapide de la densité du cérium par addition de faibles quantités de magnésium pour le dosage de ce dernier élément. Ce procédé est particulièrement utile pour la détermination de la pureté des métaux rares préparés par traitement thermique de leurs alliages avec le magnésium.

3° Jusqu'à 20 o/o de cérium, les alliages cérium-magnésium ont une densité inférieure à 2 ; ils se classent donc parmi les alliages ultra-légers (d'après la définition de A. Portevin (27)). D'autre part, le cérium confère au magnésium des propriétés mécaniques intéressantes : augmentation de la ductilité et de la résistance, selon les résultats de J. C. Mc Donald (28). On voit donc que l'on pourrait utiliser le cérium, au même titre que d'autres métaux lourds comme le zinc, le cadmium, etc., dans les alliages légers à base de magnésium. *A priori*, l'état le plus favorable à l'amélioration des propriétés mécaniques est la solution solide voisine du métal pur. Ce n'est pas le cas des alliages cérium-magnésium qui, entre o et 39 o/o de cérium, sont constitués par le mélange de deux phases insolubles : $Mg + CeMg_9$ plutôt nuisible au point de vue allongement et résilience. Cependant, on peut espérer une augmentation de la résistance au frottement pour laquelle intervient le rôle des combinaisons ; celles-ci s'opposant à l'usure en formant des points de dureté élevée.

CHAPITRE IV

Etude magnétique des alliages cérium-magnésium.

1° **Méthode et appareil employés.** — Les mesures des coefficients d'aimantation χ des alliages ont été faites selon la méthode de Faraday (attraction ou répulsion dans un champ non uniforme) avec l'appareil à translation de Foex et Forrer (29). Rappelons brièvement la formule qui permet de calculer χ.

Placée dans un champ non uniforme, une substance paramagnétique, de masse m et de coefficient d'aimantation χ, subit, dans le sens xx' du gradient du champ H, la force :

$$F = m\chi H \frac{\delta H}{\delta x} .$$

Cette force est compensée par l'action d'une bobine (traversée par le courant I) sur un aimant permanent. I est donc proportionnel à F. On mesure non pas I, mais la différence de potentiel E aux bornes d'une résistance fixe parcourue par le courant I.

Pour obtenir χ, il suffit d'étalonner l'appareil avec une masse m' d'une substance de coefficient χ' connu, placée au même point de l'espace dans le champ H. On a alors :

$$F' = m'\chi' H \frac{\delta H}{\delta x}$$

et :

$$\frac{F}{F'} = \frac{E}{E'} = \frac{m\chi}{m'\chi'}$$

d'où :

$$\boxed{\chi = \frac{E}{m} \cdot \frac{m'\chi'}{E'}}$$

E et E' sont mesurées au potentiomètre sensible au 1/1 000 000 de volt (10^{-6} volt).

La valeur du coefficient χ est ainsi déterminée avec une précision de 1/500 environ.

2° **Etude et rappel des propriétés magnétiques des matières premières. Influence de traces de fer.** — A. Cérium. — Les propriétés magnétiques du cérium ont fait l'objet de nombreux mémoires. F. Trombe (1), en 1934, dans une étude thermomagnétique d'un cérium titrant 99,9 et contenant 0,01 o/o de fer, met en évidence, entre 110° et 173° K, l'existence d'un cycle magnétique ; d'autre part, le coefficient d'aimantation χ du cérium, constant à température ordinaire, varie en fonction du champ à basse température (173° K). Klemm et Bommer (30), en 1937, signalent également le cycle magnétique mais ne constatent pas de sensibilité au champ. Wereschtschagin, Schunikof et Lazarew (31) en 1936, Starr et Kaufmann (32) en 1940, ne retrouvent pas le cycle ; par contre, ils signalent des phénomènes de saturation à basse température ; ces derniers auteurs calculent même le moment à saturation d'un terme ferromagnétique qui, à basse température, serait superposé au terme paramagnétique. Mais leurs essais sont réalisés sur un cérium contenant 0,5 o/o de fer.

Ces différentes données, en apparence contradictoires, ont été expliquées par les recherches de F. Trombe et de ses collaborateurs. Les résultats obtenus font ressortir les faits suivants :

1) l'existence de trois états allotropiques du cérium ;

2) l'influence de traces de fer sur les propriétés paramagnétiques de ce métal rare.

1) Des essais magnétiques de F. Trombe (2), dilatométriques de F. Trombe et M. Foëx (4) (5), électriques de M. Foëx (6), il résulte que le cérium pur (Fe $< 10^{-4}$) possède trois états allotropiques α, β, γ. Le refroidissement rapide du métal donne l'état γ, stable à température ordinaire ; à partir de cette variété, on peut réaliser la transformation $\gamma \rightleftarrows \alpha$ qui s'effectue avec une hystérèse située entre 110 et 173° K, quelle que soit la propriété physique étudiée. L'état β, obtenu par refroidissement très lent, ne donne pas cette transformation.

Avant d'étudier les propriétés magnétiques du cérium, il est donc nécessaire, par un traitement thermique approprié, de définir son état allotropique. Il semble que les auteurs qui n'ont pas observé le cycle magnétique de basse température aient étudié un cérium à l'état β.

2) L'étude thermomagnétique du coefficient d'aimantation d'un cérium, à teneur en fer extrêmement faible (0,0005 o o), faite au laboratoire des Hautes Températures et des Terres Rares par Ch. Henry la Blanchetais (3), a permis d'établir que les phénomènes de saturation observés par les auteurs précédents ne sont pas imputables au cérium qui est purement paramagnétique quelle que soit la température. En dehors du cycle, les courbes $\frac{1}{\chi} = f(T)$ sont des droites parallèles pour les états β et γ ; elles permettent le calcul des points

de Curie paramagnétiques et du moment. En particulier, le moment du cérium est 12,6 magnétons de Weiss (états β et γ).

Grâce aux conclusions apportées par ces essais, j'ai pu entreprendre l'étude des alliages cérium-magnésium riches en cérium et me rendre compte du rôle joué par le magnésium dans la modification du cycle magnétique ($\gamma\alpha$).

B. Magnésium. — 1. *Etude magnétique à température ordinaire.* — Le magnésium possède, à l'état pur, un coefficient d'aimantation χ très faible. Mais dès qu'il contient une trace de fer (1), son coefficient χ augmente ainsi que sa sensibilité au champ.

En 1910, Honda (33) a obtenu avec un métal contenant 0,0235 o/o de fer $\chi = 1{,}8.10^{-6}$, à température ordinaire, dans un champ de 13 000 gauss ; et par extrapolation jusqu'à saturation $\chi_\infty = 0{,}55.10^{-6}$. La valeur de χ observée est la somme d'un terme paramagnétique χ_∞ et d'un terme ferromagnétique variable avec le champ :

$$\chi = \chi_\infty + \frac{\sigma}{H} = f(H).$$

Soit g la teneur en fer par gramme de métal ; σ_∞ le moment à saturation du fer ($\sigma_\infty = 217$ c. g. s.). L'auteur utilisant des champs supérieurs à 7 000 gauss, les impuretés ferromagnétiques sont saturées ; le rapport $\frac{\sigma}{g.\sigma_\infty}$ représente donc la teneur en fer libre. Honda détermine σ par la formule précédente ; χ, χ_∞ et H étant fournis par l'expérience ; il trouve $\frac{\sigma}{g.\sigma_\infty} = 0{,}32$. Ce qui semble indiquer que, dans le magnésium, tout le fer n'est pas à l'état libre.

Une détermination du coefficient d'aimantation d'un magnésium bidistillé fibreux spectroscopiquement pur, due à Michel (34) donne une valeur de χ comprise entre 1,1 et $1{,}04.10^{-6}$ dans un champ très faible de quelques gauss (méthode de Curie-Chèneveau).

Mon but étant l'étude magnétique des alliages cérium-magnésium, j'ai cherché à déterminer, à température ordinaire, par les deux procédés suivants, une valeur du coefficient χ du magnésium qui puisse me servir de base :

a) pour une teneur en fer donnée, par extrapolation au champ infini ;

b) pour un champ constant, par extrapolation de la courbe $\chi = f$ (o/o de fer).

A cet effet, j'ai préparé des échantillons de magnésium contenant de 0,001 à 0,1 o/o de fer, par fusion du métal sous un flux de chlorures alcalins dans un creuset de fer. Ce dernier métal est pratiquement insoluble dans le magnésium, aussi, quel que soit le temps de

(1) Le fer est insoluble dans le magnésium.

contact, les quantités introduites atteignent out au plus 0,1 o/o. Elles sont dosées colorimétriquement par le sulfocyanure de potassium.

a) Un magnésium à 0,002 o/o de fer a été étudié dans différents champs à 15° C. L'extrapolation au champ infini donne $\chi_\infty = 0{,}54.10^{-6}$.

b) Dans un champ constant (H = 6 350 gauss) le coefficient d'aimantation du magnésium varie linéairement avec la teneur en fer (fig. 6). Pour un titre nul, $\chi = 0{,}6.10^{-6}$, chiffre très voisin du précédent et de celui de Honda.

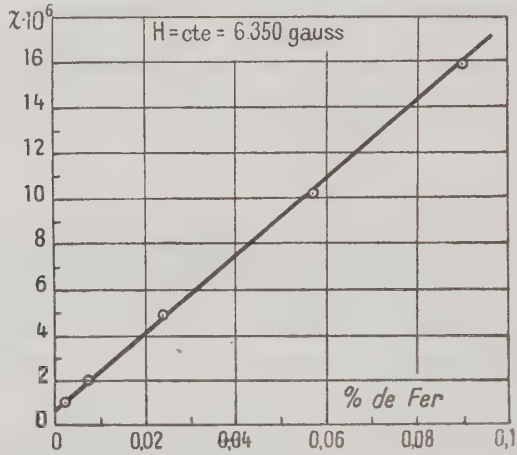


Fig. 6. — Influence de la teneur en fer sur le coefficient d'aimantation du magnésium.

2. *Etude magnétique en fonction de la température (de 78 à 300° K).* — L'allure de la variation de $\frac{1}{\chi}$ avec la température dépend également de la teneur en fer ; elle est linéaire et très faible au delà d'une certaine concentration en fer (0,01 o/o environ). Honda, opérant sur un magnésium titrant 0,023 o/o de fer observe, entre 78° et 300° K, une variation régulière. Le magnésium servant à la préparation des alliages contient 0,001 o/o de fer. Son étude thermomagnétique, reproduite figure 7, met en évidence un minimum de $\frac{1}{\chi}$ vers 240° K. On verra au chapitre suivant qu'on observe encore ce décrochement sur des alliages titrant 10 o/o de cérium.

En définitive, ces essais soulignent toute l'importance d'une élimination aussi complète que possible du fer dans les métaux cérium et magnésium avant d'entreprendre, sur leurs alliages, des mesures magnétiques qui aient une signification.

3. *Coefficient d'aimantation des alliages cérium-magnésium à température constante.* — A) *A champ constant (H = 6 350 gauss).* — Les coefficients d'aimantation χ des alliages ont été déterminés en

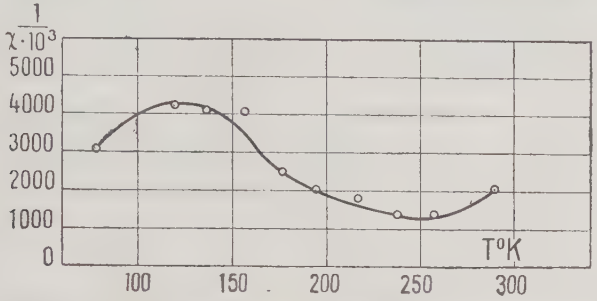


Fig. 7. — Etude thermomagnétique du magnésium pur (0,001 o/o de fer.

fonction du titre, à deux températures : 78 et 288° K. Les valeurs trouvées sont reproduites au tableau III. La figure 8 montre les variations de χ avec la teneur en cérium.

TABLEAU III

Titre de l'alliage (o/o de cérium)	$\chi.10^6$ à 288° K		Titre de l'alliage (o/o de cérium)	$\chi.10^6$ à 78° K	
	Alliage trempé	Alliage recuit au-dessus de 700° K		Alliage trempé	Alliage recuit au-dessus de 700° K
0	0,55	—	0	0,28	—
0,8	0,75	—	0,8	0,78	—
10	2,40	—	10	6,08	—
18,5	4,00	—	33	22,8	—
22,5	4,80	—	42,9	27,03	—
33	6,95	—	57,5	29,42	—
42,9	8,47	—	66,9	32,9	—
57,5	10,53	—	69,5	34,5	—
66,9	12,13	—	72,0	37,5	—
69,5	12,37	—	77,0	47,62	43,67
72,0	12,92	—	79,2	48,31	44,25
77,0	14,51	14,08	80,5	50,25	46,95
79,2	14,53	13,87	83,5	53,19	53,19
80,5	14,69	14,33	91,1	47,62	—
83,5	15,24	15,24	95	43,9	—
91,1	15,72	—	99	40,52	—
95	16,08	—	99,5	α 24,03	
96,3	16,21	—	100	α 38,0	
98,2	16,30	—			
99,5	γ 16,68				
100	γ 17,1				

A 288° K, χ décroît régulièrement du cérium au magnésium ; à 78° K, on observe, pour la concentration du composé CeMg, un maximum de χ de valeur supérieure à celle du χ du cérium. Les deux courbes et surtout celle à 78° K mettent en évidence les accidents du diagramme établi par Vogel :

1° les composés définis $CeMg_9$, $CeMg_3$ et CeMg sont indiqués par un changement de direction ou un maximum ;

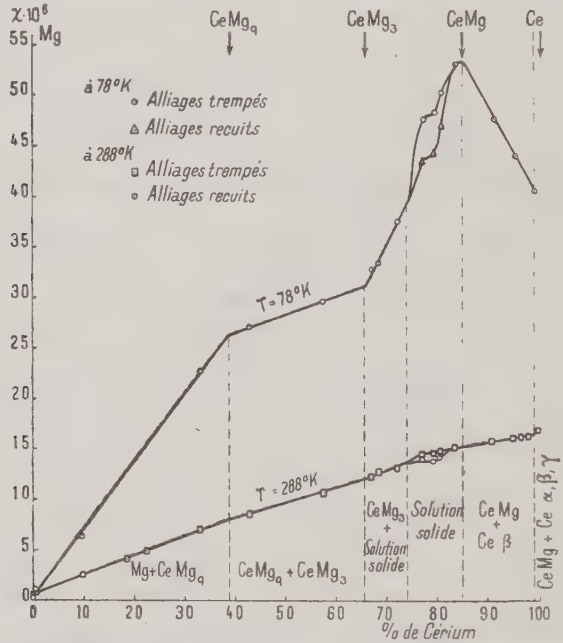


Fig. 8. — Coefficient d'aimantation des alliages cérium-magnésium.

2° le domaine de solution solide est caractérisé par une diminution de χ (5 o/o à 288° K, 9 o/o à 78° K) après recuit des alliages au-dessus de 700° K. Ce changement de propriétés, observé aussi sur la densité, est dû à une transformation en phase solide caractéristique de cette région du diagramme et qui se produit vers 700° K (elle sera étudiée au chapitre V) ;

3° entre deux composés insolubles l'un dans l'autre, la variation de χ est linéaire (les mélanges eutectiques ne sont pas mis en évidence). Par contre, elle est incurvée dans la zone de solution solide ;

4° entre 85 et 99 o/o de cérium, la représentation de χ en fonction de la concentration est linéaire. Il n'existe donc pas de composé de formule Ce_4Mg, Ce_3Mg ou Ce_2Mg stable à température ordinaire. Ce

résultat, en accord avec le diagramme de Vogel, élimine l'hypothèse de Guertler signalée au début de ce travail.

B) *En fonction du champ, de 2 200 à 8 800 gauss.* — Selon Haughton et Schofield (7), les alliages cérium-magnésium riches en magnésium (20 à 40 o/o de cérium) sont faiblement attirés par un aimant permanent. Ce léger ferromagnétisme ne semble pas, d'après ces auteurs, imputable à la présence de 1,25 o/o de fer dans le cérium initial, celui-ci n'étant pas attirable à l'aimant.

Cette propriété paraissant très intéressante, j'ai mesuré le coefficient χ des alliages riches en magnésium dans différents champs.

Les résultats ont fait l'objet d'une publication antérieure (35) ; je ne rappellerai donc ici que les principaux faits.

1° Les alliages préparés à partir de métaux purs sont purement paramagnétiques. Leur coefficient χ (même pour des titres en magnésium élevés) reste constant quand le champ magnétique croît (tableau IV). Le ferromagnétisme observé n'est donc pas caractéristique des alliages. Il est certainement dû à l'insolubilisation par le magnésium du fer contenu dans le cérium.

2° Le mélange d'un cérium contenant 1,27 o/o de fer avec un magnésium pur donne en effet des alliages attirables à l'aimant. χ a une valeur élevée qui diminue quand le champ magnétique croît (tableau IV).

Tableau IV

Titre de l'alliage o/o de cérium	o/o de fer	Coefficient d'aimantation $\chi . 10^6$ à 15° C				
		2 200 gauss	4 350 gauss	6 350 gauss	7 750 gauss	8 800 gauss
33	0,003	6,90	6,90	6,90	6,90	6,90
»	0,4	49	36	30	27	26
10	0,002	2,40	2,40	2,40	2,40	2,40
»	0,02	3,43	2,77	2,58	2,55	2,55

3° Comme pour le magnésium, la fusion d'un cérium-magnésium pur avec un grand excès de fer ne permet pas d'introduire plus de 0,4 o/o de fer dans les alliages (1). Ceux-ci possèdent un léger ferromagnétisme.

(1) Le fer ainsi précipité dans les alliages cérium-magnésium est éliminé progressivement par décantation au cours de fusions successives sous un flux de chlorures alcalins.

En conclusion, les alliages cérium-magnésium sont paramagnétiques. Le ferromagnétisme observé par Haughton et Schofield est dû intégralement à la précipitation, par le magnésium, du fer présent dans le cérium. On a vu au paragraphe précédent que la sensibilité au champ du cérium contenant de petites quantités de fer (10^{-4}) ne se produisait qu'à basse température ; c'est pourquoi elle n'a pu être observée par Haughton et Schofield.

Il résulte de cette étude sur l'insolubilité du fer dans les alliages cérium-magnésium, l'emploi possible d'un matériel de fer pour l'élaboration pratique de ces alliages.

CHAPITRE V

Etude magnétique en fonction de la température.

L'étude thermomagnétique du cérium à 10^{-6} de fer, effectuée par Ch. Henry la Blanchetais (3), a montré que cet élément rare, en dehors des zones de transformations $\gamma \rightarrow \alpha$ et $\alpha \rightarrow \gamma$, suit la loi de Weiss :

$$\chi(T - \theta) = C.$$

χ est le coefficient d'aimantation ou susceptibilité spécifique,
θ le point de Curie paramagnétique,
C la constante de Curie.

La formule de Langevin permet, connaissant C, de calculer le moment conventionnel σ du métal :

$$\sigma = \sqrt{3RCM}.$$

R est la constante des gaz parfaits ($R = 8{,}32.10^7$ c. g. s.),
M est la masse atomique du cérium ($M = 140{,}13$ g.).

On a vu, par contre, que la variation du coefficient d'aimantation du magnésium avec la température est très faible ; elle ne suit aucune loi classique.

Etant données ces propriétés très différentes des deux métaux, je me suis proposée de suivre l'évolution des constantes magnétiques du cérium par addition progressive de magnésium que l'on peut considérer comme un diluant du cérium. Dans ce but, j'ai mesuré, pour des alliages à différentes proportions de cérium et de magnésium, les valeurs de χ à des températures comprises entre 78° et 780° K dans un champ constant de 6 350 gauss.

1° **Etude de 78° à 300° K.** — Entre ces limites de températures, l'emploi d'un cryostat spécialement adapté (1) (29) permet d'obtenir une variation de température suffisamment lente pour effectuer des mesures précises. Chaque détermination de χ au temps t est précédée et suivie immédiatement d'un repérage de la température aux temps

(1) Ce cryostat est traversé par un courant très lent d'hydrogène pur ; les mesures sont ainsi effectuées dans une atmosphère d'hydrogène, ce qui évite la correction due au paramagnétisme de l'air.

$t - \alpha$ et $t + \beta$: par interpolation linéaire, la valeur de celle-ci est connue à l'instant précis où χ est déterminé.

Le repérage de la température se fait grâce à un thermocouple BTE-CTE. Celui-ci est étalonné par la méthode magnétique. A cet effet, on détermine, à deux points fixes, 0° C (fusion de la glace) et — 195°6 C (ébullition de l'azote) le coefficient χ de l'oxyde de gadolinium pur Gd_2O_3. Ce corps suit la loi de Weiss $\chi(T - \theta) = C$ et la variation de $\frac{1}{\chi}$ en fonction de T peut être représentée par une droite. La définition de χ, le long de la droite, permet de connaître chaque température T correspondant à une valeur déterminée de la force électromotrice du couple. Les températures sont connues avec une précision de 1/4 de degré.

Certains alliages riches en cérium nécessitent une étude à température descendante et à température ascendante. Mais, d'une manière générale, les mesures de χ sont faites au cours d'un réchauffage très lent de l'ensemble de l'appareil, depuis 78° K jusqu'à la température ordinaire. Examinons les résultats obtenus en commençant par les faibles titres en cérium.

Alliages titrant de 0 à 39 o/o de cérium (Mg *à* $CeMg_9$).

Pour les très faibles concentrations en cérium, la variation thermique de $\frac{1}{\chi}$ rappelle celle du magnésium (fig. 9 : tableau V). La

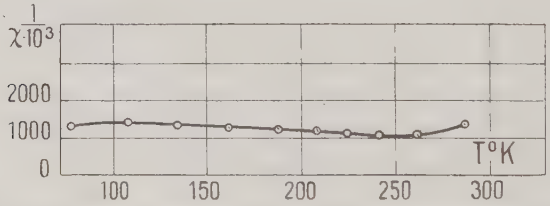


Fig. 9. — Etude thermomagnétique d'un alliage titrant 0,8 o/o de cérium.

teneur en cérium augmentant, la représentation en $\frac{1}{\chi}$ et T devient linéaire à très basse température ; elle présente cependant un décrochement vers 240° K. Cette singularité, encore très importante lorsque l'alliage titre 10 o/o de cérium, s'estompe beaucoup à la concentration de 18,5 o/o. Au titre de 33 o/o, la variation est linéaire (fig. 10, tableau V).

Tableau V

Alliage à 0,8 o/o de cérium			Alliage à 10 o/o de cérium				
T° K	$\chi . 10^6$	$\frac{1}{\chi . 10^3}$	T° K	$\chi . 10^6$ trouvé	$\frac{1}{\chi . 10^3}$ trouvé	$\chi . 10^6$ corrigé	$\frac{1}{\chi . 10^3}$ corrigé
78	0,83	1 280	78	6,08	164,4	5,85	170,7
109	0,73	1 370	120	4,31	232,0	4,14	241,5
135	0,77	1 300	137	3,81	262,4	3,63	275,7
163	0,80	1 250	154	3,56	280,8	3,38	296,0
187	0,82	1 220	178	3,16	316,4	2,87	347,0
208	0,88	1 140	217,5	2,80	357,1	2,41	415,0
225	0,87	1 150	237,5	2,80	357,1	2,27	440,0
242	0,97	1 030	254	2,65	377,3	2,12	471,5
262	0,94	1 060	286	2,36	423,7	1,88	532,0
288	0,75	1 330	288	2,40			

Alliage à 18,5 o/o de cérium					Alliage à 33 o/o de cérium		
T° K	$\chi . 10^6$ trouvé	$\frac{1}{\chi . 10^3}$ trouvé	$\chi . 10^6$ corrigé	$\frac{1}{\chi . 10^3}$ corrigé	T° K	$\chi . 10^6$	$\frac{1}{\chi . 10^3}$
78	11,67	85,68	11,67	85,68	78	22,79	43,87
85	10,84	92,25	10,84	92,25	112	16,19	61,76
124	7,74	129,2	7,64	130,9	139,5	13,46	74,27
150	6,65	150,37	6,55	152,6	157	11,96	83,61
175	5,87	170,35	5,71	175,1	181,5	10,62	94,16
198	5,40	185,2	5,20	192,3	206	9,51	105,15
213	5,11	195,6	4,88	204,9	225,5	8,74	114,41
238	4,65	215,0	4,36	229,3	245,5	8,07	123,91
251	4,52	221,2	4,23	236,4	288	6,95	142,85
265,5	4,33	230,9	4,07	245,7			
288	4,0	250,0					

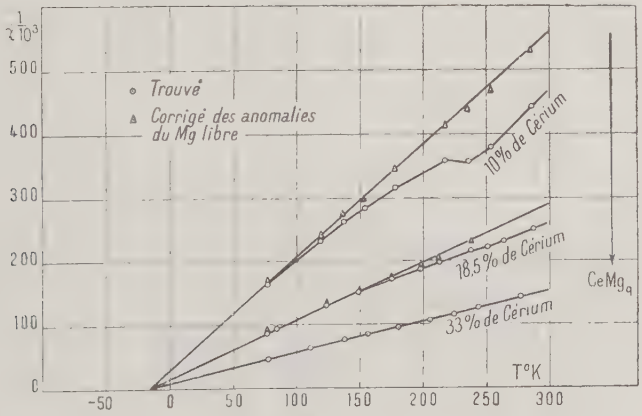


Fig. 10.

Les anomalies constatées sont dues au magnésium libre. En effet, tous ces alliages sont formés, à une température inférieure à celle du point de fusion de l'eutectique, par un mélange de deux constituants insolubles l'un dans l'autre : Mg et $CeMg_9$ (voir, dans l'introduction, le diagramme de Vogel). La variation thermique du coefficient χ du magnésium a été donnée au chapitre précédent. Si l'on soustrait du coefficient d'aimantation trouvé pour l'alliage, la part due au pourcentage de magnésium libre, la courbe expérimentale devient une droite.

Soit x la teneur en cérium de l'alliage. $CeMg_9$ titre 39 o/o de cérium ; l'alliage contient par conséquent $\frac{x.100}{39}$ o/o de $CeMg_9$ et $100 - \frac{100.x}{39} = 100\left(1 - \frac{x}{39}\right)$ o/o de magnésium libre.

A une température donnée :

$$\chi\ corrigé = \chi\ trouvé - 100\left(1 - \frac{x}{39}\right)\chi_{Mg}$$

ainsi à 78° K :

$$\chi_{Mg} = 0{,}23 \qquad x = 10 \qquad \chi\ trouvé = 6{,}08$$
$$\chi\ corrigé = 6{,}08 - 100\left(1 - \frac{x}{39}\right).0{,}23 = 5{,}85.$$

Les droites ainsi obtenues sont concourantes au point de Curie paramagnétique du composé $CeMg_9$: — 14°5 K. On ne peut pas en effet définir de température de Curie pour le magnésium ; aussi, dès que la teneur en cérium est suffisante, observe-t-on celle de la combinaison $CeMg_9$.

A partir de ces courbes on détermine facilement la constante de Curie C, cotangente de l'angle formé par la droite et l'axe des T. On voit sur la figure 10, comme il fallait s'y attendre, que C et par conséquent le moment des alliages augmentent avec la teneur en cérium.

Alliages titrant de 39 à 65,8 o/o de cérium ($CeMg_9$ à $CeMg_3$).

Entre ces limites de concentration, les alliages suivent la loi de Weiss. L'étude de deux alliages titrant 42,9 et 57,5 o/o de cérium (fig. 11, tableau VI) montre que le moment augmente de $CeMg_9$ à $CeMg_3$, alors que le point de Curie, toujours négatif, augmente en valeur absolue ; les droites représentées se coupent.

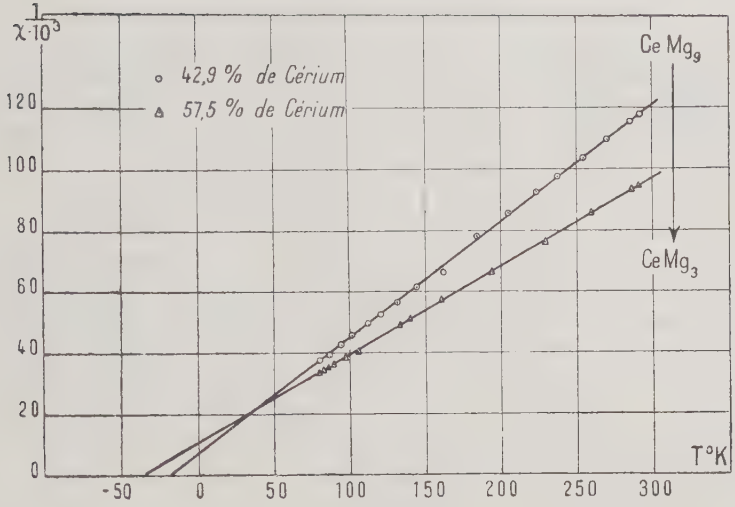


Fig. 11.

Tableau VI

Alliage à 42,9 o/o de cérium			Alliage à 57,5 o/o de cérium		
T° K	$\chi.10^6$	$\frac{1}{\chi.10^3}$	T° K	$\chi.10^6$	$\frac{1}{\chi.10^3}$
78	27,03	37,00	78	29,42	33,99
80	26,41	37,86	80,7	28,96	34,53
85,5	25,30	39,52	84	28,43	35,17
93	23,41	42,71	87,5	27,45	36,56
99,5	21,98	45,49	96	25,90	38,61
111,5	20,25	49,38	104,5	24,35	41,07
119	18,90	52,91	131	20,18	49,55
129,5	17,61	56,78	138	19,54	51,18
142,5	15,96	62,66	158,5	17,43	57,37
159,2	15,02	66,58	193	14,98	66,75
182,2	12,72	78,62	227,2	12,96	77,16
202,2	11,64	85,91	257	11,52	86,80
220	10,72	93,28	284,5	10,63	94,07
235,5	10,17	98,33	288	10,53	95,00
252	9,57	104,5			
267	9,07	110,2			
284	8,61	116,4			
288	8,47	118,0			

Alliages titrant de 65,8 à 74 o/o de cérium
(de $CeMg_3$ à la limite de solution solide).

La représentation en $\frac{1}{\chi}$ et T est linéaire. Les droites obtenues pour des alliages contenant 67, 69,5 et 72 o/o de cérium ont des pentes

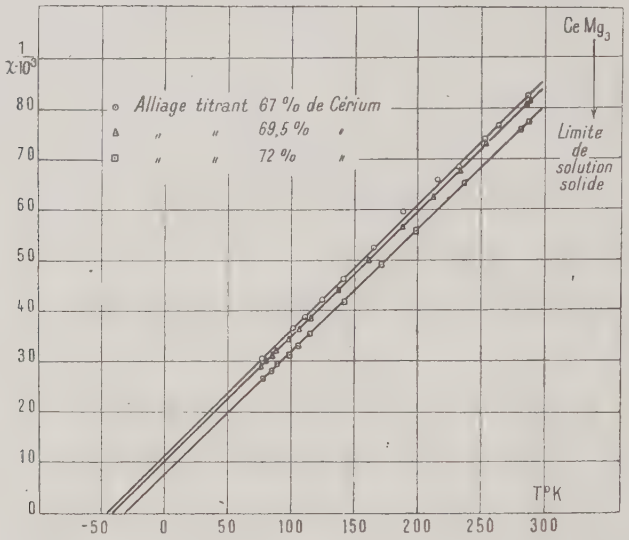


Fig. 12.

Tableau VII

Alliage à 67 o/o de cérium			Alliage à 69,5 o/o de cérium			Alliage à 72 o/o de cérium		
T° K	$\chi \cdot 10^6$	$\frac{1}{\chi \cdot 10^3}$	T° K	$\chi \cdot 10^6$	$\frac{1}{\chi \cdot 10^3}$	T° K	$\chi \cdot 10^6$	$\frac{1}{\chi \cdot 10^3}$
78	32,9	30,40	78	34,48	29,00	78	37,45	26,70
103	27,40	36,51	81,5	32,39	30,87	79	37,09	26,96
113	25,82	38,73	86	31,93	31,32	85,5	35,11	28,48
125,7	23,71	42,18	90	31,36	31,89	90,5	33,70	29,67
142,5	21,54	46,42	100	28,94	34,55	100	31,70	31,54
166,2	18,99	52,66	108	27,49	36,37	106,5	30,08	33,24
190	16,83	59,42	116,7	25,96	38,52	116,2	28,2	35,46
216	15,11	66,18	139	22,63	44,19	143,2	23,92	41,80
234	14,60	68,47	163,5	20,01	50,00	172,5	20,17	49,58
255	13,49	74,13	190,5	17,80	56,18	199,5	17,89	55,88
265	13,04	76,69	213,7	16,02	62,42	237	15,89	65,40
288	12,13	82,44	234,7	14,78	67,66	283	13,15	76,05
			254,5	13,56	73,75	288	12,92	77,40
			288	12,37	80,85			
			289,5	12,29	81,37			

très voisines (fig. 12 ; tableau VII) ; l'augmentation du moment avec la teneur en cérium est, dans cette zone, beaucoup plus faible que dans la précédente. On observe, dans le même sens de variation de la concentration, une diminution de la valeur absolue des températures de Curie.

Alliages titrant de 74 à 85 o/o de cérium
(domaine de solution solide).

Les droites représentant les variations de $\frac{1}{\chi}$ avec la température sont parallèles pour trois alliages titrant respectivement 77, 79,2 et 80,5 o/o de cérium (fig. 13 et 14 ; tableau VIII). La zone de solution solide semble donc caractérisée par un moment constant. Par contre, le point de Curie évolue de — 14° à — 9° K.

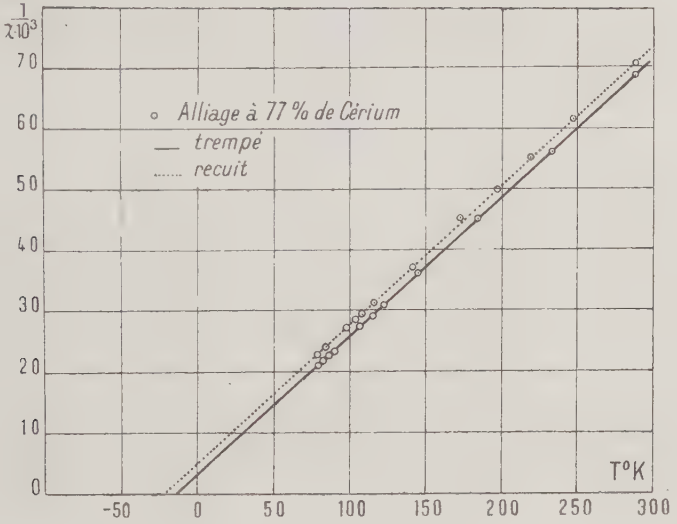


Fig. 13.

On a vu au chapitre III relatif aux densités et au chapitre IV à propos de la mesure du coefficient χ à 78° et 288° K, que ces alliages possèdent des propriétés différentes après chauffage au-dessus de 700° K. En particulier χ diminue et par conséquent $\frac{1}{\chi}$ augmente. La variation $\Delta\chi$ observée est d'ailleurs la même quelle que soit la durée du traitement thermique ; seule importe la température atteinte. L'étude thermomagnétique des alliages trempés et recuits fournit alors, pour chaque concentration, deux droites distinctes, parallèles, mais de points de Curie différents. Le recuit n'affecte donc pas la constante de Curie et par conséquent le moment.

Tableau VIII

Alliage à 77 o/o de cérium (trempé)			Alliage à 77 o/o de cérium (recuit)		
T° K	$\chi . 10^6$	$\frac{1}{\chi . 10^3}$	T° K	$\chi . 10^6$	$\frac{1}{\chi . 10^3}$
78	47,62	21,00	78	43,67	22,90
80,7	46,14	21,67	83	41,89	23,87
83,5	44,87	22,29	97	36,79	27,18
85	44,47	22,49	102,7	34,81	28,73
89	42,79	23,37	107,2	33,74	29,64
106	36,71	27,24	115	31,94	31,31
114	34,20	29,24	140,5	26,77	37,36
121,5	32,30	30,96	171,2	22,19	45,07
144,5	27,61	36,22	197	20,03	49,93
183	21,96	45,54	218,5	18,09	55,26
233	17,71	56,46	246	16,19	61,77
288	14,51	68,90	288	14,08	71,00

Alliage à 79,2 o/o de cérium (trempé)			Alliage à 79,2 o/o de cérium (recuit)		
T° K	$\chi . 10^6$	$\frac{1}{\chi . 10^3}$	T° K	$\chi . 10^6$	$\frac{1}{\chi . 10^3}$
78	48,31	20,70	78	44,25	22,60
83	43,54	22,97	93,5	37,87	26,40
87,5	42,20	23,70	105	34,77	28,76
92	41,60	24,04	109,7	33,56	29,80
105,6	37,05	26,99	112,2	32,81	30,48
112	35,02	28,41	120,7	30,62	32,66
119,5	33,14	30,17	148,7	25,62	39,03
144,5	27,79	35,98	178,5	21,56	46,38
177	23,29	42,94	206,5	18,81	53,16
205,2	20,03	49,92	241	16,63	60,13
235,5	17,73	56,40	288	13,97	71,6
257,5	16,32	61,27			
288	14,53	68,80			

Alliage à 80,5 o/o de cérium (trempé)			Alliage à 80,5 o/o de cérium (recuit)		
T° K	$\chi . 10^6$	$\frac{1}{\chi\ 10^3}$	T° K	$\chi . 10^6$	$\frac{1}{\chi . 10^3}$
78	50,25	19,90	78	46,95	21,30
81	48,08	20,80	88	41,92	23,85
84,5	46,63	21,45	91,5	40,79	24,51
88	45,36	22,05	104,2	36,53	27,37
92,2	43,32	23,08	109,6	34,92	28,64
101,2	39,47	25,33	115,7	33,09	30,22
107,5	37,46	26,70	141,7	27,77	36,01
111	36,29	27,55	172	23,26	42,99
116,5	34,25	29,11	200,5	20,24	49,40
127,5	31,91	31,34	225,7	18,14	55,13
159	25,89	38,62	245	16,85	59,35
198,2	21,07	47,46	288	14,33	69,78
236	17,91	55,83			
256	16,56	60,39			
288	14,69	68,07			

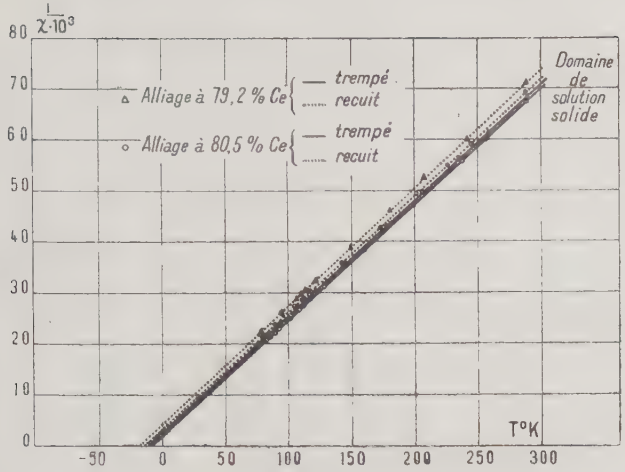


Fig. 14.

Alliages titrant de 85 à 99 o/o de cérium
(de CeMg à la limite du domaine d'existence des états allotropiques du cérium).

Jusqu'au titre de 99 o/o de cérium, les alliages suivent la loi de Weiss. Pour cette dernière concentration, la courbe en $\frac{1}{\chi}$ et T, réversible, présente un coude à 108° K (tableau IX). On voit sur la figure 15

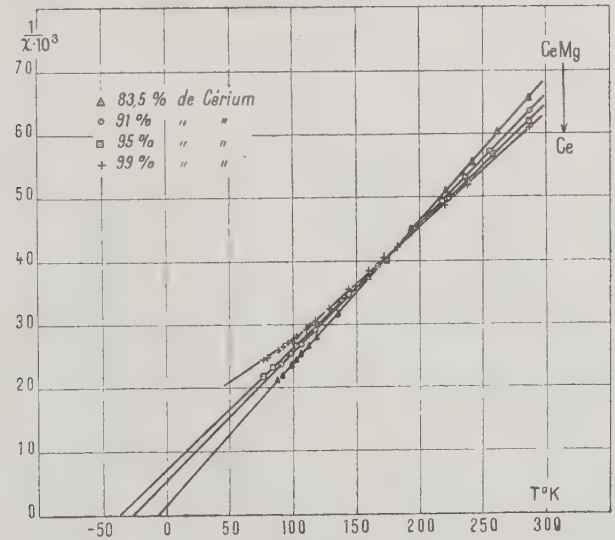


Fig. 15.

Tableau IX

Alliage à 83,5 o/o de cérium			Alliage à 91 o/o de cérium		
T° K	$\chi . 10^6$	$\frac{1}{\chi . 10^3}$	T° K	$\chi . 10^6$	$\frac{1}{\chi . 10^3}$
78	53,2	18,80	78	47,62	21,00
89	46,6	21,46	92,5	42,14	23,73
93	45,44	22,00	100,2	39,41	25,37
100,5	42,35	23,61	107,5	37,60	26.59
104	40,56	24,65	118,5	34,29	29,16
108	39,24	25,48	140	29,71	33,66
114	37,52	26,65	169	25,27	39,57
120	35,61	28,08	196,2	22,24	44,96
128,5	33,25	30,07	218,5	20,35	49,14
137,2	31,45	31,80	237	18,79	53,23
162	26,54	37,68	256,5	17,40	57,48
195	22,21	45,02	288	15,72	63.61
222	19,57	51,09			
243	18,01	55,52			
263,2	16,55	60.42			
288	15,24	65,60			

Alliage à 95 o/o de cérium			Alliage à 99 o/o de cérium		
T° K	$\chi . 10^6$	$\frac{1}{\chi . 10^3}$	T° K	$\chi . 10^6$	$\frac{1}{\chi . 10^3}$
78	43,9	22,78	78	40,52	24,68
84,5	42,56	23,50	81	40,11	24,93
104	37,22	26,87	90	38,24	26,15
120.5	32,92	30,38	94	37,44	26,71
145,5	28,73	34,81	97	36,30	27,55
176	24,88	40,19	101,5	36,15	27,66
224	19,88	50,30	104	35,52	28,15
259,5	17,52	57,08	112	33,95	29,45
288	16,08	62,2	114	33,63	29,73
			118.5	32,38	30,88
			126	31,14	32,11
			130	30,66	32,61
			145	28,32	35,31
			161	26,22	38,14
			174	24,76	40.39
			184,5	23,67	42,25
			221,5	20,35	49,14
			239,5	19,24	51,98
			288,8	16,28	61,42

que les différentes droites correspondant à des teneurs en cérium de 83,5, 91, 95 et 99 o/o se coupent. Leur moment augmente et leur point de Curie évolue vers celui du cérium γ à mesure que la concentration en cérium est plus importante.

Alliages titrant de 99 à 100 o/o de cérium.

On observe, dans ce domaine, fortement modifiées par la présence de magnésium, les anomalies magnétiques accompagnant les transformations allotropiques du cérium. L'allure de ces phénomènes est très différente suivant le titre en magnésium ; une très faible variation de ce dernier entraîne une modification profonde du cycle magnétique. C'est pourquoi les alliages contenant de 0 à 1 o/o de magnésium seront étudiés plus spécialement au chapitre VI.

Constantes magnétiques des alliages.

On vient de voir que les alliages cérium-magnésium à faible teneur en cérium présentent une anomalie dans leur représentation en $\frac{1}{\chi}$ et T ; mais, si l'on tient compte du pourcentage de magnésium libre, il

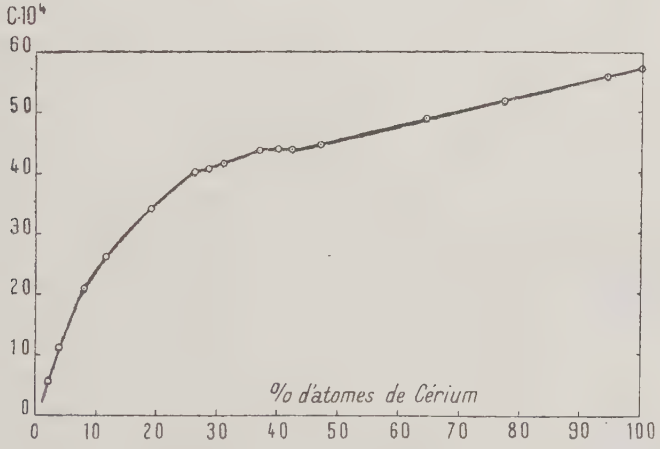


Fig. 16. — Constante de Curie des alliages cérium-magnésium.

correspond à chaque concentration une droite, et par conséquent un moment défini. Pour tous les autres titres en cérium, la variation thermomagnétique obéit sans correction à la loi de Weiss. On peut donc définir, dans toute l'étendue du diagramme, la constante de Curie,

le point de Curie et le moment paramagnétiques ; il est alors possible d'en représenter les variations en fonction du titre de l'alliage.

1° *Constante de Curie C* (1). — On voit au tableau X et sur la figure 16 que C augmente du magnésium au cérium.

Tableau X

Titre de l'alliage		Constante de Curie $C.10^4$	Point de Curie $\theta°$ K
o/o en poids de Ce	o/o d'atomes de Ce		
0	0	—	—
10	1,89	5,53	— 14,5
18,5	3,79	11,2	— 14,5
33	7,97	21,0	— 14,5
42,9	11,54	26,20	— 19
57,5	19,02	34.30	— 36
67	26,0	40,3	— 44
69,5	28,3	40,5	— 39,5
72	30,9	41,4	— 32,5
77	36,8	43,8	— 14 (trempé) — 22.5 (recuit)
79,2	39,8	43,7	— 12,5 (trempé) — 20,5 (recuit)
80,5	41,8	43,6	— 8,8 (trempé) — 15 (recuit)
83,5	46,7	44,9	— 6,5
91	64,0	49,3	— 25,5
95	76,7	51,9	— 40,3
99	94,5	55,3	— 51
100	100	58,1	γ — 51

Les composés $CeMg_9$ et $CeMg_3$ ne semblent pas posséder de constante de Curie particulière qui les distinguent du mélange cérium-magnésium ; le coefficient angulaire de la courbe varie en effet très peu pour leur concentration. Par contre, l'étroite zone de solution solide signalée par Vogel (8) (fig. 1) est caractérisée par un palier horizontal ; C reste constant dans cette région ; et sa valeur est la même pour les alliages trempés que pour les alliages recuits (les droites en $\frac{1}{\chi}$ et T sont en effet parallèles). Le composé CeMg est à peine indiqué. En résumé, les observations précédentes montrent, en particulier, qu'entre deux composés insolubles l'un dans l'autre, la variation de C est linéaire ; elle est nulle quand il y a solubilité à l'état solide.

2° *Point de Curie paramagnétique* θ. — θ peut être déterminé gra-

(1) La constante de Curie C est la cotangente de l'angle formé par la droite $\frac{1}{\chi} = f(T)$ avec l'axe des températures.

phiquement ; c'est l'abscisse du point de concours de la droite en $\frac{1}{\chi}$ avec l'axe des températures. On obtient plus de précision en calculant θ par la relation de Weiss : $\chi(T - \theta) = C$ (C ayant été déterminée préalablement).

Du magnésium au cérium, θ passe par une série de maximum et de minimum, soulignant de façon tout à fait caractéristique la présence des composés définis (tableau X). Chacune de ces combinaisons possède un point de Curie paramagnétique qui lui est propre.

La courbe qui représente l'évolution de θ avec la teneur en cérium (fig. 17) est caractérisée par un changement de direction pour la concentration du composé $CeMg_9$ ($\theta = -14°5$ K), un minimum pour

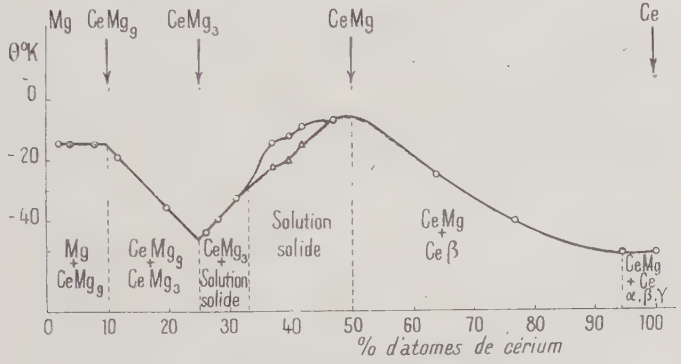


Fig. 17. — Point de Curie paramagnétique des alliages cérium-magnésium.

celle du composé $CeMg_3$ ($\theta = -46°$ K), un maximum pour celle de la combinaison $CeMg$ ($\theta = -6°$ K).

Entre ces points remarquables, le mélange de deux constituants insolubles l'un dans l'autre ($Mg + CeMg_9$; $CeMg_9 + CeMg_3$; $CeMg_3$ + solution solide) est indiqué par une variation linéaire (conformément à la règle des mélanges) (1) et la solution solide de $CeMg$ dans $CeMg_3$, par une ligne courbe présentant un minimum peu accentué pour 79 o/o de cérium (le diagramme de Vogel indique aussi un minimum). Les alliages recuits et trempés ont, dans ce domaine, des points de Curie différents. $\frac{\Delta\theta}{\theta}$ est égal en moyenne à 5o o/o.

La variation du point de Curie en fonction du titre renseigne donc de façon précise sur la nature des phases en présence ; l'accord avec

(1) Le mélange $CeMg + Ce$ est représenté par une ligne légèrement arquée ; ce qui semble montrer que la solubilité du cérium dans $Ce\,Mg$ n'est pas tout à fait nulle.

le diagramme de Vogel est excellent excepté toutefois pour l'étroit domaine de concentration où apparaissent les transformations allotropiques du cérium.

Les mélanges eutectiques, qui ne possèdent pas de propriétés magnétiques particulières, ne sont pas mis en évidence.

3° *Relation entre* θ *et C.* — La figure 18 montre, qu'entre certains composés definis, la représentation du point de Curie θ en fonction de la constante de Curie C est une droite :

a) de Mg à $CeMg_9$: θ reste constant ;

b) de $CeMg_9$ à $CeMg_3$: θ varie linéairement avec C suivant la relation :

$$\theta = -2{,}11 \cdot 10^4 \cdot C + 36{,}3 \ ;$$

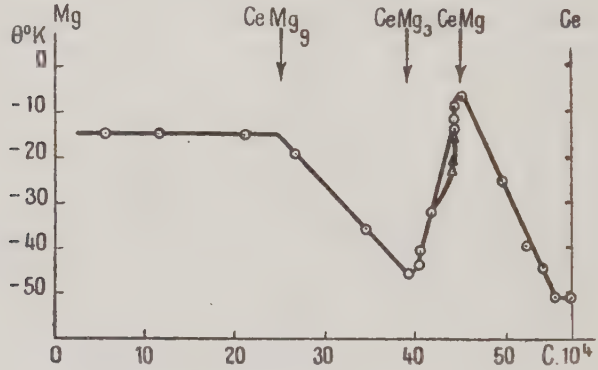


Fig. 18. — Variation de θ en fonction de C.

c) de CeMg à la limite de stabilité du cérium γ (1 o/o de Mg), θ obéit à la loi :

$$\theta = -4{,}25 \cdot 10^4 \cdot C + 184.$$

G. Foex (36) a montré que, dans le cas où θ varie linéairement avec C, les droites en $\frac{1}{\chi}$ sont concourantes. C'est ce qui est vérifié aux erreurs d'expériences près.

a) De Mg à $CeMg_9$: les droites en $\frac{1}{\chi}$ se coupent au point de Curie paramagnétique du composé $CeMg_9$: — 14°5K.

b) De $CeMg_9$ à $CeMg_3$: il n'a été fait que deux expériences.

Les coordonnées $\frac{1}{\chi_0}$ et T_0 du point de concours des deux droites sont les solutions du système :

$$\begin{cases} \frac{1}{\chi} = \frac{T}{C_1} - \frac{\theta_1}{C_1} \\ \frac{1}{\chi} = \frac{T}{C_2} - \frac{\theta_2}{C_2} \end{cases}.$$

On trouve :

$$T_0 = \frac{\theta_1 C_2 - \theta_2 C_1}{C_2 - C_1}.$$

Dans le cas présent :

$$T_0 = 36^\circ \text{K}.$$

c) De CeMg à la limite des transformations allotropiques : 4 mesures ont été effectuées

On voit sur la figure 15 que les quatre droites en $\frac{1}{\chi}$ sont concourantes. Le calcul donne :

$$T_0 = 183 \pm 6^\circ \text{K}.$$

Cette règle a été établie par G. Foex (36) qui donne comme exemple le cas du platine métallique (37), celui des solutions de sulfate ferreux ammoniacal (38), de chlorure de cobalt, de chlorure de nickel, d'azotate chromique (39).

Les alliages cérium-magnésium apportent une nouvelle vérification à cette règle.

Ces relations entre θ et C n'ont pas encore été interprétées théoriquement.

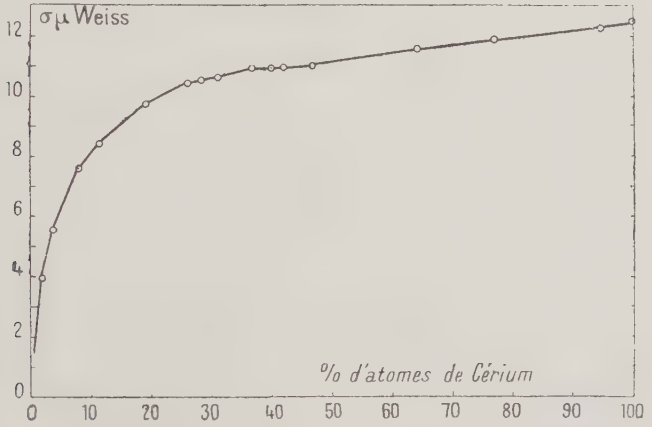


Fig. 19. — Moment magnétique des alliages cérium-magnésium.

4° *Moment magnétique atomique* σ. — Le moment est calculé, à partir de C, par la formule de Langevin : $\sigma = \sqrt{3RCM}$. Des deux métaux constituant les alliages, seul le cérium a un moment défini.

C'est donc à un atome de cet élément que sont rapportés les moments des alliages cérium-magnésium (M = 140,13). Les résultats sont reportés tableau XI et figure 19. Le moment varie en fonction du titre en cérium comme la constante de Curie.

Tableau XI

Titre de l'alliage		Moment atomique $\sigma\mu$ Weiss	Moment atomique moyen $\sigma_m\mu$ Weiss
o/o en poids de Ce	o/o d'atomes de Ce		
0	—	—	—
10	1,89	3,91	0,074
18,5	3,79	5,55	0,21
33	7,97	7,61	0,61
42,9	11,54	8,46	0,97
57,5	19,02	9,73	1,85
67	26,0	10,50	2,74
69,5	28,3	10,54	2,98
72	30,9	10,69	3,30
77	36,8	11,00	4,04
79,2	39,8	11,00	4,38
80,5	41,8	11,00	4,60
83,5	46,7	11,12	5,20
91	64,0	11,66	7,46
95	76,7	11,97	9,18
99	94,5	12,30	11,62
100	100	12,6	12,6

La solution solide est nettement marquée sur la courbe. Elle est caractérisée par un moment constant $\sigma = 11{,}00$ magnétons de Weiss, quel que soit le traitement thermique subi.

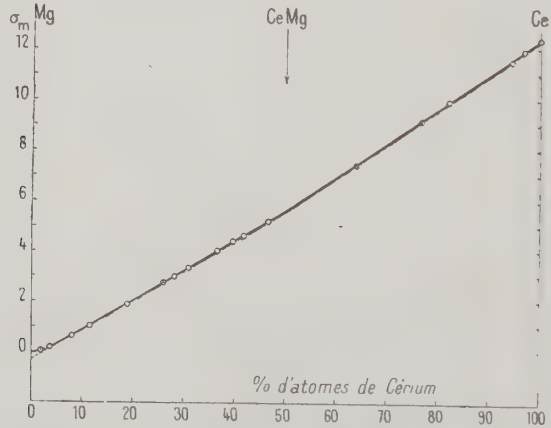


Fig. 20. — Moment atomique moyen des alliages cérium-magnésium.

5° *Moment atomique moyen* σ_m. — Le moment atomique moyen σ_m est le rapport du moment σ au nombre total d'atomes présents dans la molécule d'alliage. C'est en général une fonction linéaire du titre

atomique τ. Pour les alliages cérium-magnésium, la représentation graphique de $\sigma_m = f(\tau)$ est constituée par deux droites, de pentes très voisines, qui se coupent à la concentration du composé CeMg (fig. 20).

L'addition de magnésium au cérium abaisse donc progressivement le moment du métal pur. L'évolution de ce moment présente une petite irrégularité pour la combinaison CeMg. Celle-ci se distingue d'ailleurs par un maximum très accentué de la valeur de χ à 78° K (fig. 8).

2° **Etude de 300° à 780° K.** — Les propriétés magnétiques des alliages cérium-magnésium de 78° à 300° K ne permettent pas d'identifier de composé défini entre CeMg et le cérium pur. Cependant, Vogel a trouvé, par analyse thermique, une combinaison Ce_4Mg. Celle-ci, titrant 95,6 o/o de cérium, resterait stable de 630° C (solidification) à 497° C, température pour laquelle l'auteur note un effet thermique important dans le solide, correspondant à la réaction :

$$Ce_4Mg \rightarrow {}_3Ce + CeMg.$$

D'autre part, pour des titres en cérium moins élevés (74 à 85 o/o) les alliages, constitués par une solution solide de CeMg dans $CeMg_3$, possèdent des propriétés physiques différentes après recuit.

J'ai entrepris l'étude de ces transformations en phase solide en utilisant la variation du coefficient d'aimantation χ avec la température de 300° à 780° K et de 780° (1) à 300° K. Opérant sur des alliages solides, trempés à partir du liquide, j'ai, en particulier, essayé de voir si la réaction inverse de celle de Vogel pouvait avoir lieu.

Appareillage

Le chauffage de l'alliage est réalisé, entre les pièces polaires de l'électro-aimant, par un petit four à résistance de nichrome convenablement calorifugé et dont la surface extérieure est refroidie par un courant d'eau. L'échantillon d'alliage à examiner est placé dans une petite ampoule de quartz scellée sous vide. Sa température est repérée grâce à un thermocouple BTE-CTE, placé au-dessus et aussi près que possible de l'échantillon, préalablement étalonné par la méthode magnétique ; ses indications sont comparées à celles d'un deuxième couple (chromel-alumel) occupant, dans le four, la même position que l'échantillon d'alliage.

(1) Un chauffage à plus haute température serait accompagné d'une sublimation partielle du magnésium, ce qui enlèverait aux mesures toute signification.

La température est ainsi connue avec une précision de 1/2 degré.

Avant d'effectuer chacune des mesures, aussi bien au cours du chauffage que du refroidissement, on attend que la température indiquée par le couple soit restée constante pendant 10 minutes environ.

Exposé des résultats

1° *Alliage titrant de 77 à 83,5 o/o de cérium.*

Les résultats sont reportés tableau XII et figure 21. La courbe en $\frac{1}{\chi}$ et T présente un point d'inflexion indiquant une transformation en phase solide ; et les valeurs de χ obtenues au chauffage et au refroidissement diffèrent notablement. Les alliages ainsi transformés n'ont plus, à température ordinaire, les mêmes propriétés que les alliages trempés à partir de l'état liquide.

Tableau XII

Alliage à 80,5 o/o de cérium			Alliage à 79,2 o/o de cérium			Alliage à 77 o/o de cérium		
T° K	$\chi.10^6$	$\frac{1}{\chi.10^3}$	T° K	$\chi.10^6$	$\frac{1}{\chi.10^3}$	T° K	$\chi.10^6$	$\frac{1}{\chi.10^3}$
Chauffage			Chauffage			Chauffage		
288	14,69	68,07	288	14,53	68,80	288	14,51	68,90
364	11,96	83,61	290,5	14,43	69,30	377	11,40	87,70
378,7	11,55	86,58	382,5	11,45	87,34	450	9,83	101,7
428,5	10,42	95,96	464,5	9,62	103,9	541	8,47	118,05
448,7	9,99	100,0	562,7	8,33	120,0	603	7,81	128,0
498	9,14	109,4	685	7,30	137,0	684	7,22	138,5
535,5	8,63	115,9	705,7	7,11	140,6	699,3	7,00	142,8
575,7	8,19	122,1	725,7	6,67	149,9	700,3	6,84	146,2
628	7,69	130,0	768,5	6,42	155,8	701,3	6,73	148,6
653,5	7,46	134,0	783,7	6,32	158,2	Refroidissement		
707,1	7,08	141,2	Refroidissement			680,3	6,78	147,5
728,7	6,90	144,9	725,5	6,58	152,0	624	7,19	139,0
739,5	6,71	149,0	664,5	6,98	143,3	540	7,95	125,8
746,5	6,49	154,1	546	8,10	123,4	494	8,65	115,6
Refroidissement			489	8,81	113,5	416	9,93	100,7
704,7	6,80	147,0	436,5	9,79	102,1	288	13,90	71,9
659,1	7,11	140,6	373	11,21	89,21			
600,5	7,55	132,5	288	13,87	72,10			
541,7	8,28	120,8						
487,5	8,91	112,2						
421,7	10,18	98,23						
375,7	11,32	88,34						
287,1	14,20	70,42						

On a vu, au cours des chapitres précédents, les variations présentées par la densité et le coefficient d'aimantation.

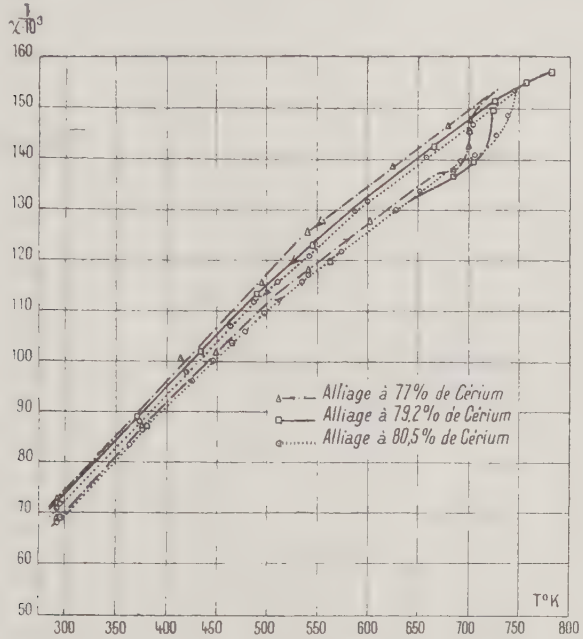


Fig. 21.

La température du point d'inflexion diminue avec la teneur en cérium (tableau XIII). Au titre de 72 o o, les alliages ont à nouveau une courbe réversible et les phénomènes précédents disparaissent.

Tableau XIII

Titre de l'alliage (o/o de cérium). . .	80,5	79,2	77,0
Température de transformation en ° K .	740	716	700

2° *Alliages titrant de 83,5 à 98 o/o de cérium* (1).

Les valeurs des coefficients d'aimantation déterminés au cours du chauffage et du refroidissement sont groupées au tableau XIV. La

(1) Ces alliages ne présentent pas de transformations allotropiques.

Tableau XIV

Alliage à 98,2 o/o de cérium			Alliage à 96,3 o/o de cérium		
T°K	$\chi.10^6$	$\frac{1}{\chi.10^3}$	T°K	$\chi.10^6$	$\frac{1}{\chi.10^3}$
Chauffage			Chauffage		
293,4	16,18	61,80	289	16,19	61,77
344,5	14,11	70,87	350	13,68	73,10
377,5	13,12	76,22	432	11,51	86,88
439,5	11,67	85,68	497	10,31	96,99
500,4	10,50	95,24	572	9,20	108 69
576,5	9,52	105,0	621	8,72	114,67
646,5	8,72	114,7	646	8,47	118,06
681,5	8,48	117,9	708	8,04	124,37
709,5	8,28	120,7	760	7,69	130,03
763,5	7,87	127,06	Refroidissement		
781,5	7,72	129,5	700	8,02	124,7
Refroidissement			623	8,74	114,4
727,5	8,16	122,5	572	9,24	108,2
608,5	9,11	109,8	534	9,76	102,4
481,5	10,88	91,91	499	10,27	97,37
394,5	12,83	77,94	463	10,90	91,74
288	16,29	61,39	392	12,57	79,55
			292	15,98	62,58

Alliage à 91,1 o/o de cérium			Alliage à 83,5 o/o de cérium		
T°K	$\chi.10^6$	$\frac{1}{\chi.10^3}$	T°K	$\chi.10^6$	$\frac{1}{\chi.10^3}$
Chauffage			Chauffage		
289	15,68	63,77	288	15,24	65,61
351,5	13,34	74,96	289,6	15,17	65,91
419,4	11,37	87,95	357	12,53	79,81
490,4	9,88	101,2	495	9,30	107,5
520,5	9,51	105,1	535	8,78	113,89
559,9	8,94	111,8	594	8,05	124,2
652,4	8,04	124,4	640	7,61	131,4
716,5	7,39	135,3	713	7,09	141,04
776,1	7,24	138,1	768	6,84	146,2
Refroidissement			Refroidissement		
729,4	7,47	133,9	717	7,11	140,65
655,4	7,96	125,6	669	7,42	134,77
607,4	8,42	118,8	585	8,15	122,7
542,3	9,18	108,9	548	8,60	116,3
505,5	9,77	102,3	506	9,16	109,2
436,4	11,04	90,58	338	13,22	75,64
361,4	12,85	77,82	289	15,19	65,83

figure 22 représente les variations de $\frac{1}{\chi}$ avec la température. Les courbes obtenues ne possèdent pas de point singulier ; elles sont parfaitement réversibles. Il n'y a donc pas de réaction entre le cérium et le composé CeMg au-dessous de 780° K (507° C). La transformation $Ce_3Mg \rightarrow CeMg + {}_3Ce$ observée par Vogel à 497° C, si elle a vraiment lieu à cette température, est irréversible et très rapide ; en effet, les alliages trempés à partir de l'état liquide ne semblent pas contenir de combinaison Ce_3Mg. Il se peut aussi, les alliages étant préparés à partir d'un cérium beaucoup plus pur que celui de Vogel, que le phénomène se produise au-dessus de 507° C.

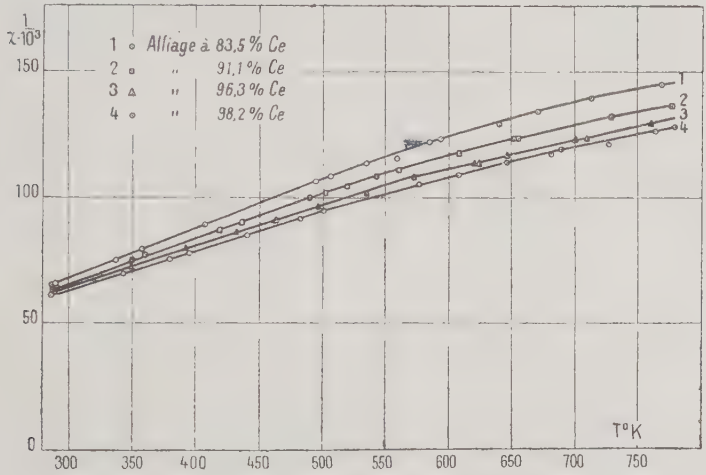


Fig. 22.

Malheureusement, la tension de vapeur rapidement croissante du magnésium ne permet pas l'étude magnétique de cette réaction à plus haute température.

Conclusions. — Les anomalies observées entre 77 et 83,5 o/o de cérium paraissent dues à des réactions en phase solide. Vogel a mis en évidence, dans ce domaine de concentration, l'existence d'une solution solide de CeMg dans $CeMg_3$; le liquidus présentant un minimum peu accentué à 706° C.

On sait que la structure de certaines solutions solides s'ordonne par recuit, donnant naissance à une « surstructure » à laquelle on peut attribuer une formule, de même qu'à un composé défini. Au-dessus d'une « température critique », la structure est à nouveau désordonnée. Les propriétés physiques des alliages recuits présentent

donc une discontinuité à cette température et, si les traitements thermiques sont convenables, le phénomène est réversible (40). Par contre, les alliages trempés ont, comme l'état liquide, une répartition désordonnée des atomes, aussi leurs propriétés physiques varient-elles de façon continue en fonction de la température (fig. 23. schéma I).

Il ne semble pas que la transformation observée dans la solution solide de CeMg dans $CeMg_3$ soit due à un phénomène de ce genre. En effet, seuls les alliages trempés possèdent une température de transformation. Au delà de celle-ci un refroidissement lent ne permet pas d'obtenir, dans la variation des propriétés physiques, une courbe superposable (fig. 23, schéma II). Le phénomène n'est pas réversible et la température à laquelle on l'observe évolue avec le titre en cérium.

Il apparaît donc que l'on ait affaire à la décomposition d'une solu-

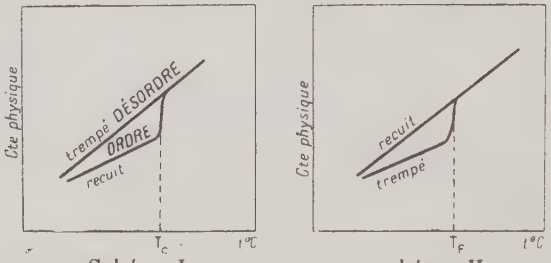


Schéma I schéma II

Fig. 23.

tion solide instable avec séparation d'un composé. Le minimum peu accentué observé dans les variations des propriétés physiques avec le titre et situé vers 79 o/o de cérium correspondrait au composé Ce_2Mg_3. La solution solide formée à partir de l'état liquide subsisterait par trempe en dehors de son domaine, apportant aux alliages des propriétés particulières à température ordinaire. Le réchauffage au-dessus d'une certaine température, variable avec le titre en cérium, détruirait la solution solide. Au refroidissement, apparaissent des propriétés physiques différentes, caractéristiques d'un mélange de deux composés. A partir de ceux-ci, il est impossible par un traitement thermique en phase solide, de former à nouveau une solution solide (1).

(1) Le diagramme de Vogel indique une réaction en phase solide pour des titres en cérium compris entre 85 et 100 o/o. Dans ces limites de concentration, j'ai observé, pour des alliages hétérogènes, les mêmes phénomènes que ceux qui ont lieu pour la solution solide. Au contraire, les alliages homogènes ne présentent pas de transformations à haute température.

CHAPITRE VI

Action de faibles quantités de magnésium sur les transformations allotropiques du cérium.

Les échantillons de cérium contenant de très petites quantités de magnésium possèdent, à basse température, des propriétés magnétiques notablement différentes de celles qui caractérisent le métal pur. Les anomalies observées m'ont conduite à rechercher l'influence du magnésium sur les transformations allotropiques du cérium. A cet effet, j'ai étudié, en fonction de la température, de 300° à 78° K et de 78° à 300° K, les propriétés magnétiques et dilatométriques de plusieurs alliages titrant de 0 à 1 o/o de magnésium (41).

A. Propriétés magnétiques. — 1° *Etat* γ. — Une série d'alliages titrant respectivement 0,21, 0,25, 0,45, 0,52, 0,6 et 1 o/o de

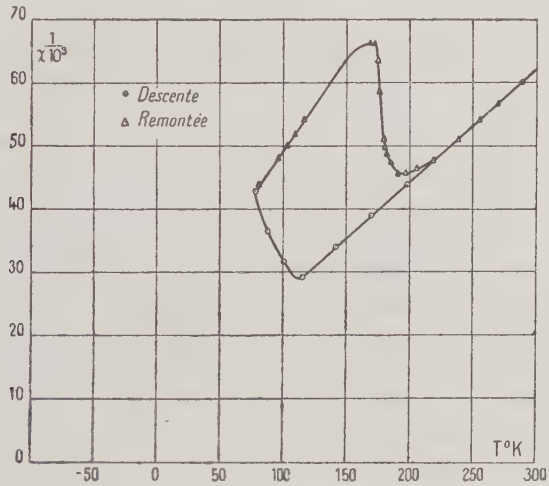


Fig. 24. — Alliage à 0,21 o/o de magnésium (trempé de 550° C à 20° C).

magnésium a été étudiée après trempe de 550° à 20° C (état γ du cérium) (1). Les résultats sont résumés aux tableaux XV, XVI et

(1) Ces mesures ont exigé un dosage très minutieux de la teneur en magnésium. On a vu au chapitre II comment le problème a été résolu grâce à l'emploi de la 8-hydroxyquinoléine.

XVII ; les figures 24 à 29 représentent les variations de $\frac{1}{\chi}$ en fonction de la température.

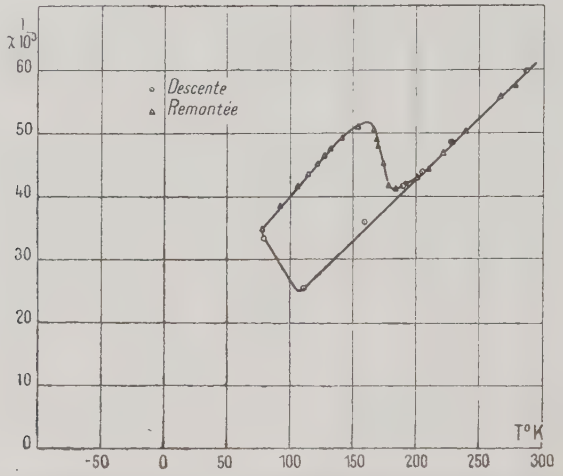


Fig. 25. — Alliage à 0,25 o/o de magnésium (après trempe et attente de 12 heures à 200 C).

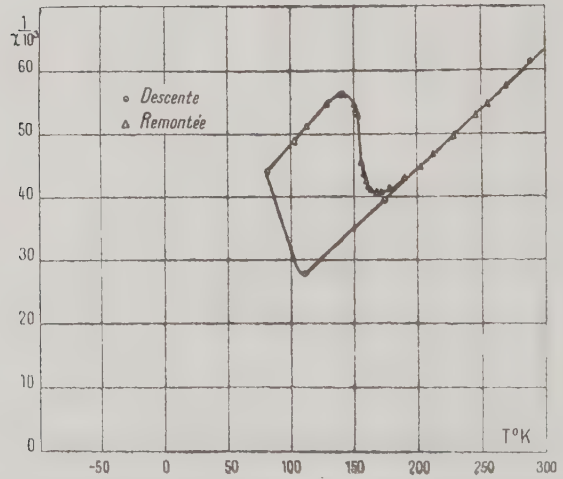


Fig. 26. — Alliage à 0,45 o/o de magnésium (trempé de 550° C à 20° C).

Tableau XV

Alliage à 0,21 o/o de Mg (trempé de 550° C à 20° C)			Alliage à 0,25 o/o de Mg (après trempe et attente de 12 heures à 20° C)			Alliage à 0,45 o/o de Mg (trempé de 550 °C à 20° C)		
T° K	$\chi . 10^6$	$\frac{1}{\chi . 10^3}$	T° K	$\chi . 10^6$	$\frac{1}{\chi . 10^3}$	T° K	$\chi . 10^6$	$\frac{1}{\chi . 10^3}$
Descente			Descente			Descente		
289	16,56	60,40	287	16,61	60,21	289	16,20	61,73
197,5	22,67	44,10	228	20,43	48,95	173	25,19	39,70
169,7	25,44	39,30	205	22,64	44,17	110	35,71	28,00
142	29,15	34,30	191	23,75	42,11	81	22,42	44,66
115	33,60	29,50	160	27,72	36,07	Remontée		
101	31,33	31,90	112,5	34,94	25,68	103	20,21	49,48
88,5	27,20	36,76	80,5	29,80	33,56	112	19,38	51,60
78,0	23,16	43,18	77,5	28,65	34,90	128,5	18,09	55,28
Remontée			Remontée			140	17,71	56,46
80,5	22,61	44,23	93	25,74	38,85	141	17,71	56,46
96	20,62	48,50	107	23,73	42,14	150	18,22	54,88
103	19,79	50,53	115	22,75	43,96	151,2	18,48	54,11
109	19,17	52,16	123	21,97	45,52	152,5	19,37	51,63
116	18,36	54,47	128	21,34	46,86	155,5	21,89	45,68
167,5	14,99	66,71	133,5	20,75	48,19	157	22,74	43,97
171	15,01	66,62	142	20,20	49,54	159	23,42	42,70
173,5	15,63	63,98	155	19,42	51,49	160,5	23,75	42,10
175	16,87	59,28	167	19,59	51,05	162	24,19	41,34
178,5	19,46	51,39	168,5	20,18	49,55	167	24,38	41,01
180	19,88	50,30	170	21,52	46,47	171	24,32	41,12
181	20,19	49,53	174	22,99	43,50	177,5	23,95	41,75
184,5	20,86	47,94	178	23,78	42,05	190	23,10	43,30
190	21,72	46,04	184	24,00	41,68	201,7	22,09	45,27
197	21,61	46,27	192	23,65	42,28	212,5	21,24	47,08
206,2	21,33	46,88	202	23,00	43,48	228,5	19,98	50,05
219	20,75	48,20	210	22,39	44,66	246	18,70	53,48
239	19,47	51,36	222,5	21,16	47,26	255,2	18,12	55,19
256,2	18,28	54,70	230	20,44	48,92	271,5	17,23	58,04
270,5	17,37	57,37	240,5	19,74	50,66			
			268	17,76	56,31			
			280	17,27	57,90			

Tableau XVI

Alliage à 0,52 o/o Mg (après préparation ; état γ)			Alliage à 0,52 o/o Mg (après traitement thermique ; état β)		
T° K	$\chi.10^6$	$\frac{1}{\chi.10^3}$	T° K	$\chi.10^6$	$\frac{1}{\chi.10^3}$
Descente			Descente		
287,7	16,88	59,95	286	17,18	58,19
225	20,88	47,90	220	21,60	46,30
210	22,12	45,21	194	24,40	40,98
193,5	23,74	42,12	167	27,48	36,39
153,7	27,72	36,07	148	30,11	33,21
149,5	29,11	34,35	135,5	32,41	30,85
140,5	30,16	33,16	115,5	36,14	27,67
130,5	31,77	31,48	95,5	40,28	24,83
120	33,41	29,93	82,5	44,72	22,36
113,2	34,94	28,62	78	46,29	21,60
103	35,87	27,88	Remontée		
100	34,38	29,09	87,5	41,69	23,99
80	28,83	34,69	102	39,01	25,64
78	24,03	41,60	111,5	37,05	26,99
Remontée			122,5	34,61	28,89
91	22,73	43,99	151	29,80	33,56
95	22,30	44,84	173	26,76	37,37
101	21,63	46,23	207	23,09	43,31
108	20,98	47,66	237,5	20,37	49,10
119	20,07	49,82	266	18,39	54,38
129,5	19,71	50,74			
136,5	19,98	50,05			
142	20,83	48,00			
148	24,62	40,62			
149	26,06	38,37			
154,2	26,69	37,47			
164	26,28	38,05			
172,5	25,68	38,94			
193	23,93	41,78			
232	20,25	49,39			
251,2	18,83	53,10			
265	17,95	55,72			

TABLEAU XVII

Alliage à 0,6 o/o Mg (après préparation ; partiellement transformé)			Alliage à 1 o/o Mg (trempé de 550° C à 20° C)		
T° K	$\chi . 10^6$	$\frac{1}{\chi . 10^3}$	T° K	$\chi . 10^6$	$\frac{1}{\chi . 10^3}$
Descente			Descente		
282,5	16,42	60,90	288,8	16,28	61,42
245,5	18,79	53,22	239,5	19,24	51,98
226,2	20,46	48,87	192,5	22,49	44,46
210	21,92	45,62	168,2	25,23	39,48
179	24,94	40,10	151,2	27,40	36,49
165	26,39	37,89	126	31,14	32,11
153,5	28,16	35,51	118,5	32,38	30,88
140	30,00	33,33	97	36,30	27,55
124	32,19	31,07	78	40,52	24,68
111	34,91	28,65	Remontée		
102	36,44	27,44	81	40,11	24,93
92,5	38,09	26,25	90	38,24	26,15
90,5	34,88	28,67	94	37,44	26,71
80,0	27,50	37,04	101,5	36,15	27,66
Remontée			104	35,52	28,15
84	26,38	37,91	112	33,95	29,45
90	25,74	38,85	114	33,63	29,73
104	24,13	41,44	130	30,66	32,61
108,5	23,77	42,07	145	28,32	35,31
115,5	23,97	43,53	161	26,22	38,14
124	23,00	43,48	174	24,75	40,39
130,5	23,48	42,59	184,5	23,67	42,25
135	25,37	39,41	221,5	20,35	49,14
139,5	26,95	37,10			
144,5	27,61	36,22			
152,7	27,41	36,48			
164	26,60	37,59			
178	25,23	39,63			
204	22,69	44,07			
230	20,47	48,85			
260,5	18,48	54,09			

L'introduction de 0,21 o/o de magnésium dans le cérium augmente considérablement l'amplitude du cycle magnétique caractérisant la transformation $\gamma \rightleftarrows \alpha$ (fig. 24 et 30). Les températures de transformation sont peu différentes de celles que l'on observe pour le cérium pur, mais la variation relative de $\frac{1}{\chi}$ à 110° K passe de 18 o/o (cérium pur) à 59 o/o (cérium + 0,21 o/o de magnésium). Pour des

teneurs plus élevées en magnésium (0,45, 0,52, 0,6 o/o), l'amplitude de l'anomalie magnétique diminue et les températures des transformations $\gamma \rightarrow \alpha$ et $\alpha \rightarrow \gamma$ sont progressivement abaissées vers les basses températures (fig. 26, 27, 28, 30, 31 ; tableau XVIII).

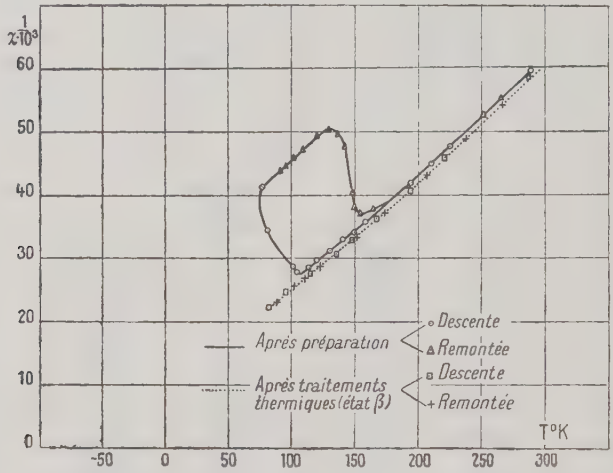


Fig. 27. — Alliage à 0,52 o/o de magnésium.

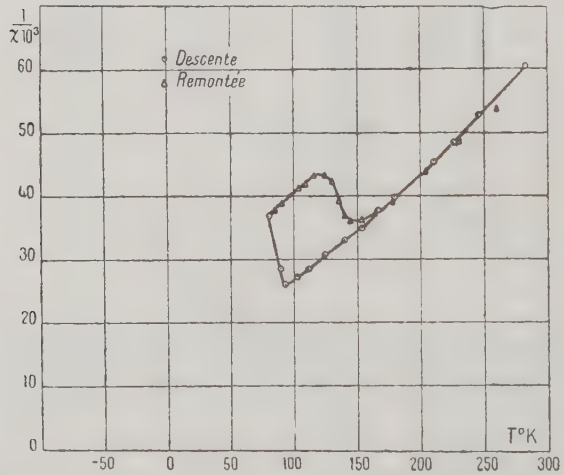


Fig. 28. — Alliage à 0,6 o/o de magnésium (après préparation ; partiellement transformé).

Pour 1 o/o de magnésium, la représentation en $\frac{1}{\chi}$ et T est une droite coudée (fig. 29 et 30).

On a vu au chapitre précédent que les alliages à teneur en magnésium plus élevée suivent, à basse température, la loi de Weiss.

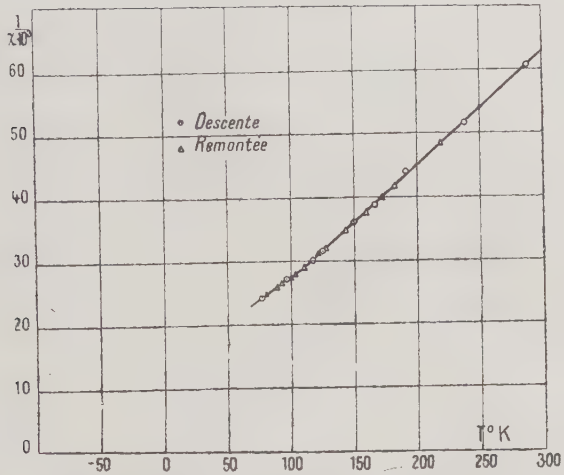


Fig. 29. — Alliage à 1 o/o de magnésium (trempé de 550° C à 20° C).

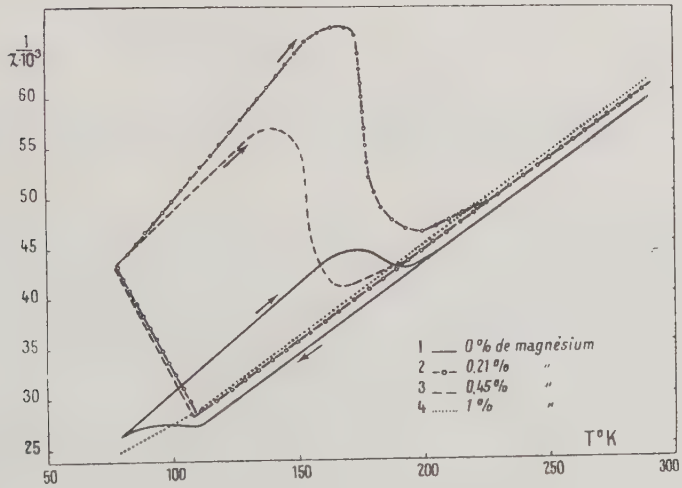


Fig. 30.

Tableau XVIII

o/o d'atomes de Mg	o/o en poids de Mg	Température de début de transformation $\gamma \rightarrow \alpha$	Température de début de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$
0	0	110° K	173° K
1,2	0,21	110	170
1,45	0,25	110	166
2,6	0,45	107	140
3,0	0,52	105	130
3,5	0,60	94	120

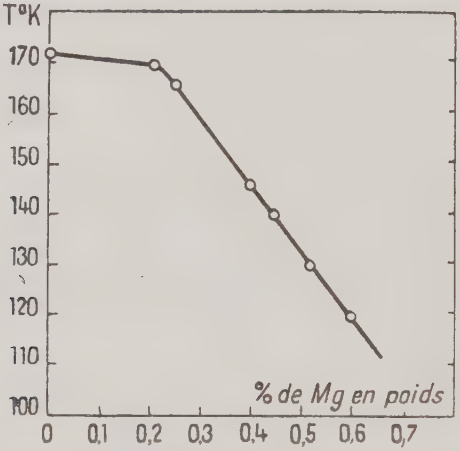


Fig. 31. — Variation de la température du maximum du cycle magnétique (début de la transformation $\alpha\gamma$) en fonction du titre en magnésium.

Les alliages étudiés immédiatement après trempe présentent les caractères que l'on vient de voir. Mais ils sont instables et, s'il s'écoule quelques heures entre la trempe et les mesures magnétiques, l'amplitude du phénomène observé diminue considérablement (fig. 25).

2° *Etat* β. — Les alliages refroidis lentement (état β du cérium) suivent la loi de Weiss (fig. 27) sans qu'aucune anomalie n'apparaisse à basse température (différence avec le cérium pur).

Lorsque les échantillons trempés ont séjourné deux ou trois jours à température ambiante, on obtient le même résultat. Le magnésium semble donc catalyser l'évolution $\gamma \rightarrow \beta$; celle-ci est d'autant plus rapide que la teneur en magnésium est plus élevée. Au delà de 1 o/o de magnésium, il est impossible d'obtenir, même par trempe énergique, l'état γ qui est caractérisé par la transformation $\gamma \rightleftarrows \alpha$.

B. Propriétés dilatométriques. — La détermination des allongements a été faite avec le dilatomètre mis au point par F. Trombe et M. Foëx (5)(p. 419). Deux alliages titrant respectivement 0,25 et 1 o/o de magnésium ont été étudiés, de 300° à 78° K et de 78° à 300° K, immédiatement après trempe (de 550° à 20° C).

Le résultat de ces mesures est indiqué au tableau XIX. Sur la

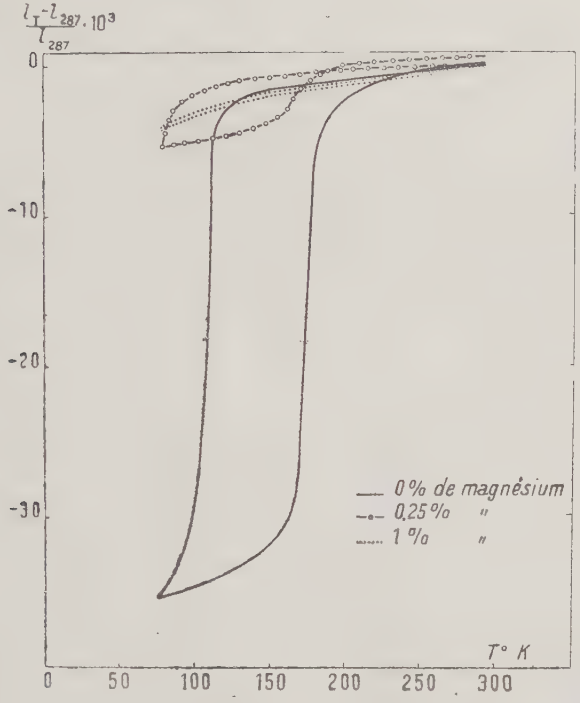


Fig. 32.

figure 32, j'ai porté, en ordonnées, les allongements relatifs à la longueur de l'échantillon à 287° K et, en abscisses, les températures absolues. On observe encore, pour un cérium contenant 0,25 o/o de magnésium, un cycle correspondant à la transformation $\gamma \rightleftarrows \alpha$. Mais *la contraction observée est beaucoup moins importante* (7 fois moins environ) *que celle qui caractérise le cérium pur.*

Le cérium contenant 1 o/o de magnésium présente une courbe régulière sans aucune anomalie de dilatation.

Une trace de magnésium suffit donc pour diminuer considérablement la contraction résultant du passage du cérium γ en cérium α. Dans l'état α, le cérium qui contient de petites quantités de magné-

Tableau XIX

Alliage à 0,25 o/o de Mg (trempé et étudié immédiatement)		Alliage à 1 o/o de Mg (trempé et étudié immédiatement)	
T° K	$\frac{l_T - l_{287}}{l_{287}} \times 10^3$	T° K	$\frac{l_T - l_{287}}{l_{287}} \times 10^3$
Descente		Descente	
287	0	287	0
233	0,21	255	0,47
197,5	0,29	222	0,80
170,5	0,65	212	0,95
167	0,80	189	1,25
144	0,94	182	1,37
128	1,0	168	1,54
117	1,38	163	1,60
102	1,81	150	1,84
100	1,88	135,5	2,14
97,5	2,03	123	2,44
96	2,10	115,5	2,61
94	2,17	104	2,88
87,5	2,25	99	3,09
86,5	2,90	92,5	3,33
83,5	3,40	85	3,63
81	4,35	81	3,74
79	5,22	Remontée	
Remontée		77,5	4,07
77,5	5,36	83,2	4,01
83,5	5,33	87	3,89
96	5,14	92	3,63
103,5	5,00	96,5	3,43
115	4,78	100	3,33
122	4,71	110,5	3,03
132	4,35	114	2,97
145,5	3,98	125	2,61
150	3,77	134	2,41
153,5	3,55	145	2,14
160	3,12	151,5	1,99
163,5	2,68	160	1,84
166	2,17	165,5	1,78
170,5	1,59	180	1,54
171	1,44	188,5	1,39
173	1,38	203,5	1,22
176	1,16	213	1,10
180	0,80	219	1,04
182	0,65	224	0,95
187,5	0,50	234,5	0,83
191	0,29	246	0,71
198	0,07	252,5	0,65
203	0	269	0,50
217	— 0,2		
244	— 0,3		
267	— 0,4		

sium semble avoir des propriétés nettement différentes de celles du cérium pur ; son coefficient d'aimantation ainsi que son coefficient de dilatation sont, pour une même température, notablement diminués.

Les mesures dilatométriques accusent également une évolution très rapide, à température ordinaire, de l'état γ vers l'état β.

C. Conclusions. — Ces études soulignent plusieurs faits importants :

1° *L'addition au cérium de traces de magnésium provoque une forte diminution du cycle de dilatation* ($\gamma\alpha$) *caractérisant le cérium pur.*

2° *Le cycle magnétique, au contraire, passe par un maximum pour environ* 0,2 *o/o de magnésium. L'anomalie constatée est beaucoup plus importante que celle qui correspond au cérium pur.* L'ampleur du phénomène observé sur ce métal est déjà grande pour une transformation de basse température. L'addition de 0,2 o/o de magnésium multiplie par trois environ la variation de χ constatée sur le cérium. Ce phénomène est purement paramagnétique. Aucune sensibilité au champ n'a été constatée.

3° *La présence de magnésium rend l'état* γ *instable.* A température ordinaire, une trace de magnésium suffit à rendre instable le cérium γ dont les propriétés évoluent rapidement vers celles de l'état β. Cette action est d'autant plus rapide que la teneur en magnésium est plus élevée. Quand celle-ci atteint 1 o/o, il n'est plus possible d'isoler l'état γ ; seule la variété β existe alors.

Ce phénomène est sans doute dû à l'analogie des réseaux cristallins du magnésium et du cérium β.

Le magnesium (1) a une structure hexagonale compacte, avec les constantes réticulaires suivantes :

$$a = 3{,}3022 \text{ Å}; \qquad c = 5{,}1991 \text{ Å} \qquad \text{et} \qquad \frac{c}{a} = 1{,}623.$$

D'après les travaux de F. Trombe et M. Foëx (5), la variété β correspondrait au cérium hexagonal compact étudié aux rayons X par Hull (43) : $a = 3{,}65$ Å, $c = 5{,}91$ Å, $\frac{c}{a} = 1{,}62$ et la variété γ au cérium cubique à face centrée : $a = 5{,}149$ Å. Les paramètres des mailles élémentaires du magnésium et du cérium β sont donc assez voisins pour qu'une trace de magnésium suffise à catalyser la transformation du réseau cubique (γ) en réseau hexagonal (β).

Cette action catalytique dépend également du rapport entre les volumes atomiques des deux éléments. F. Trombe et M. Foëx (44) ont montré que les métaux dont les volumes atomiques sont relativement

(1) Magnésium très pur, sublimé sous vide, étudié par Stenzel et Weerts (42).

voisins de celui du cérium (V. A. 20,8) facilitent la transformation $\gamma \rightarrow \beta$; tels sont le calcium (V. A. 26) et le magnésium (V. A. 14). Le fer (V. A. 7,1) et l'aluminium (V. A. 10) ne paraissent pas avoir une action sensible. De plus, remarquons que *les structures de ces deux derniers métaux sont cubiques.*

En résumé, *l'évolution, à température ordinaire, de l'état* γ *vers l'état* β *sous l'influence de différents métaux semble dépendre* :

1° de la similitude des structures cristallines ;

2° du rapport entre les volumes atomiques.

Tout métal ayant un réseau hexagonal compact favorisera l'état β aux dépens de γ, pourvu que ses paramètres ne diffèrent pas trop de ceux du cérium.

A ce sujet, l'étude de l'influence de traces de béryllium, de zinc, de cadmium (tous trois hexagonaux) serait à entreprendre.

Le calcium, qui favorise, mais à un degré moindre que le magnésium, l'évolution $\gamma \rightarrow \beta$, possède deux états allotropiques : α, cubique centré, stable à température ordinaire ($a = 5{,}56$ Å) et β hexagonal ($a = 3{,}98$ Å, $c = 6{,}52$ Å et $\frac{c}{a} = 1{,}639$) stable au-dessus de 450° C (45). L'action de la structure cristalline est ici plus complexe. Il se peut que la trempe, favorisant le calcium β hexagonal, puisse faire naître des germes de cérium β.

CHAPITRE VII

Les propriétés magnétiques des alliages et le diagramme d'équilibre.

1. Travaux antérieurs. — Les relations qui existent entre le diagramme d'équilibre et les propriétés magnétiques d'alliages dia ou faiblement paramagnétiques ont fait l'objet de nombreuses publications. Citons celle de Dupuy (46) sur les alliages Sb.Ag, Pb.Sn et Al.Zn. Les conclusions de cette recherche sont les suivantes : En fonction du titre, « la susceptibilité varie linéairement lorsqu'il y a simple mélange de deux constituants, les composés définis se comportant comme des corps ayant une susceptibilité propre ; cette variation se produit suivant une courbe quelconque lorsqu'il y a solution solide ».

Les Japonais ont effectué de nombreux travaux sur cette question ; Honda (47) (48), Endo (48) (49) (50), Sone (47) et Shimizu (51) ont étudié toute une série d'alliages binaires. Leurs conclusions sont tout à fait analogues à celles de Dupuy. Cependant Shimizu a remarqué que certaines valeurs extrêmes de χ trouvées pour des composés définis sont dues aux gaz dissous. D'où la nécessité du recuit sous vide avant toute mesure.

Citons encore les recherches de Smith (52), de Stephens et Evans (53), de Seemann (54) (55), de Vogt (55) (56) et de Kusmann, auteur d'un exposé d'ensemble sur la question (57).

L'excellent accord qui existe entre ces différentes études permet de conclure que les phases indiquées par le diagramme d'état des alliages binaires sont mises en évidence sur la courbe représentant, en fonction du titre, les variations de la susceptibilité magnétique χ, suivant les règles ci-après :

1° *Dans le domaine de deux phases insolubles, la susceptibilité suit une loi additive ; sa variation est linéaire.*

2° *Dans les solutions solides, il apparaît des écarts en rapport avec le degré de miscibilité ; la courbe susceptibilité-concentration est une ligne plus ou moins incurvée.*

Lorsqu'un métal A est faiblement soluble dans un métal B, la susceptibilité du métal B varie, dans tout le domaine de la solution solide, beaucoup plus rapidement que ne l'impliquerait la règle des mélanges. Cette variation peut donc servir à déterminer l'existence et l'étendue en concentration de la solution solide.

3° *Les composés définis possèdent une susceptibilité propre ; la limite d'une solution solide et chaque combinaison définie sont indiquées par un changement de direction, un maximum ou un minimum, sur la courbe des* χ.

J'ai reproduit, à titre d'exemple, la courbe donnant la susceptibilité des alliages Tl. Pb (fig. 33) due à Endo (49) et celle des alliages Bi. Te (fig. 34) établie par Shimizu (51).

Les alliages qui possèdent un paramagnétisme variable avec la température n'ont pas été étudiés systématiquement. Seuls les composés définis et certaines solutions solides ont fait l'objet de

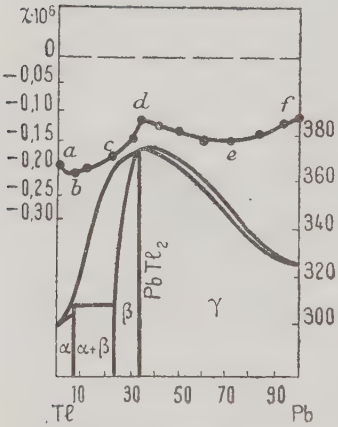


Fig. 33. — Susceptibilité magnétique et diagramme d'équilibre des alliages thallium-plomb.

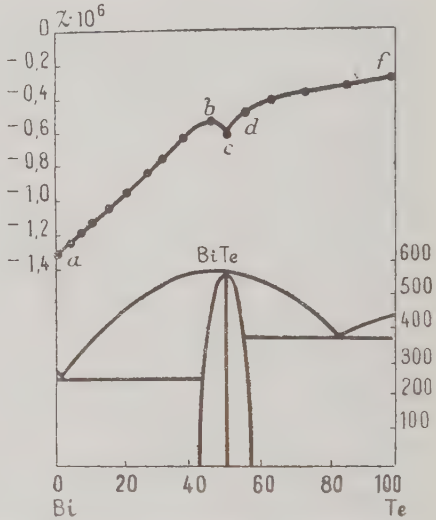


Fig. 34. — Susceptibilité magnétique et diagramme d'équilibre des alliages bismuth-tellure.

mesures et de calculs précis. Telles l'étude de quelques siliciures par G. Foëx (58) et celle de C. Manders (59) sur un certain nombre de solutions solides à base de nickel.

II. — Alliages cérium-magnésium. — Les auteurs précédents ont effectué leurs déterminations de susceptibilité à température ordinaire. Les alliages étudiés possédant un diamagnétisme ou un faible paramagnétisme indépendant de la température, le diagramme établi aurait été sensiblement le même pour d'autres températures.

Au contraire, l'existence d'un paramagnétisme obéissant à la loi de Weiss donne la possibilité de déterminer plusieurs courbes différentes $\chi = f(c)$, suivant la température choisie. A basse température, la valeur de la susceptibilité étant fortement exaltée, il est vraisemblable

que l'ampleur de certains phénomènes peu visibles à température ordinaire (changements de direction, maximum ou minimum peu accentués), du fait qu'ils sont de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience, sera considérablement augmentée.

On a vu que, pour les alliages cérium-magnésium, la courbe de la susceptibilité en fonction de la concentration (fig. 8) indique les composés du cérium et du magnésium de façon beaucoup plus nette à 78° K qu'à 288° K. En particulier, le composé CeMg, à peine visible sur la courbe établie à température ordinaire, est caractérisé, à basse température, par un maximum très accentué.

D'autre part, l'étude thermomagnétique des alliages cérium-magnésium a permis de déterminer, pour chaque titre, outre le coefficient d'aimantation χ, le point de Curie paramagnétique θ, la constante de Curie C et le moment σ. Les variations de ces différentes grandeurs avec la concentration ont été étudiées au cours des chapitres précédents. Elles permettent d'établir, à une température donnée, le tableau des phases en présence selon les observations suivantes :

1° *Les composés définis* $CeMg_9$, $CeMg_3$ *et* CeMg *sont indiqués :*

sur la courbe coefficient d'aimantation-concentration :

a) à 78° K par un changement de direction pour $CeMg_9$ et $CeMg_3$, par un maximum pour CeMg,

b) à 288° K par un coude peu accentué pour les trois composés ;

sur la courbe point de Curie-concentration :

par un changement très net de direction ($CeMg_9$), un minimum ($CeMg_3$), un maximum (CeMg) ;

sur les courbes constante de Curie-concentration et moment-concentration :

par un changement de direction pour CeMg ; $CeMg_9$ et $CeMg_3$ sont à peine marqués.

On voit donc que la variation la plus caractéristique est celle des points de Curie θ ; chaque composé est individualisé par une température θ qui lui est propre. C et σ présentent des transitions moins nettes. Les constantes des composés $CeMg_9$, $CeMg_3$ et CeMg, déterminées exactement à partir de ces courbes sont reportées au tableau XX.

Tableau XX

Composé	$\chi . 10^6$ c. g. s. à 288° K	$\chi . 10^6$ c. g. s. à 78° K	θ° K	C. 10^4 c. g. s.	σ μ Weiss	σ_m μ Weiss	Densité
$CeMg_9$	8,0	26,2	— 14°5	25	8,35	0,85	2,42
$CeMg_3$	11,5	30,7	— 46°	39	10,4	2,65	3,32
CeMg	15,4	53,5	— 6°	45	11,1	5,6	4,57

2° *La limite de solubilité de* CeMg *dans* $CeMg_3$ se voit, sur toutes les courbes nommées ci-dessus, à un changement de direction.

3° *La limite de stabilité de l'état* γ *du cérium* est marquée aussi sur la plupart des courbes par une coude très net.

4° *Le mélange de deux constituants insolubles* (Mg + $CeMg_9$; $CeMg_9$ + $CeMg_3$; $CeMg_3$ + solution solide ; CeMg + Ce) est caractérisé :

a) *courbes coefficient d'aimantation-concentration* et *point de Curie-concentration :*

par une variation linéaire,

b) *courbes constante de Curie-concentration* et *moment-concentration :*

par une variation linéaire ($CeMg_3$ + solution solide ; CeMg + Ce) ou légèrement incurvée (Mg + $CeMg_9$; $CeMg_9$ + $CeMg_3$).

5° *La solution solide de* CeMg *dans* $CeMg_3$ se trouve mise en évidence :

sur les courbes coefficient d'aimantation-concentration et *point de Curie-concentration :*

par une ligne incurvée présentant un point singulier pour environ 79 o/o de cérium,

sur les courbes constante de Curie-concentration et *moment-concentration :*

par une ligne droite.

6° *Les mélanges eutectiques*, qui ne possèdent pas de propriétés magnétiques différentes de celles d'un mélange mécanique, ne sont indiqués sur aucune des courbes.

7° *Les transformations en phase solide* (dans le domaine de solubilité de CeMg dans $CeMg_3$) se trouvent décelées grâce à une variation sensible du coefficient d'aimantation et du point de Curie paramagnétique (C et σ restent constants).

L'ensemble de ces variations est résumé au tableau XXI.

TABLEAU XXI

Variations avec titre de l'alliage	1° de χ et θ	linéaire	→ mélange de 2 phases insolubles (possibilité d'eutectique).
		incurvée	→ solution solide.
		coudée ou passant par un extremum	→ composé défini ou limite de solubilité.
	2° de C et σ	linéaire	→ mélange de 2 phases insolubles (possibilité d'eutectique). ↘ solution solide.
		coudée ou passant par un extremum	→ composé défini ou limite de solubilité.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

L'ensemble des résultats obtenus peut être résumé de la façon suivante :

1° La préparation des alliages cérium-magnésium a été effectuée suivant plusieurs méthodes dont les avantages et les inconvénients ont été discutés.

a) *A partir des métaux constituants*, les alliages peuvent être fondus sous flux ou dans une atmosphère d'argon pur.

La fusion sous flux, très rapide, donne lieu à une perte importante de cérium par dispersion ; les lingots obtenus sont difficilement homogènes. Toutefois, l'alliage ne comporte pas d'impuretés provenant du flux, si celui-ci est *à base de sels de calcium*.

La fusion en atmosphère d'argon pur permet la récupération intégrale du métal rare introduit si le support de l'alliage est constitué par un lit de magnésie pulvérulente. Les échantillons ainsi élaborés sont très purs et parfaitement homogènes.

b) *Le déplacement du chlorure de cérium par le magnésium* donne des alliages titrant, dans les meilleures conditions opératoires, 10 o/o de métal rare.

L'enrichissement en cérium s'obtient par distillation progressive du magnésium en atmosphère d'argon pur. Ce procédé ne donne pas des alliages aussi purs que précédemment, les impuretés non volatiles se concentrant dans l'alliage qui forme le résidu de la distillation ; il a le gros avantage de supprimer l'isolement préalable du cérium métallique et de mettre en œuvre une quantité d'alliage relativement faible. On réalise ainsi une économie appréciable de métal rare.

2° Le cérium est dosé a l'état de bioxyde, le magnésium sous forme de pyrophosphate. — Dans les alliages très riches en cérium, la détermination précise du titre en magnésium, nécessaire du fait des anomalies magnétiques observées, est réalisée grâce à l'emploi de la 8-hydroxyquinoléine.

3° La densité des alliages varie régulièrement du magnésium au cérium, suivant une courbe d'allure hyperbolique, sans révéler la présence des composés définis.

Les alliages riches en magnésium restent très légers jusqu'à

concurrence de 30 o/o de métal rare ; résultat qui suggère un emploi possible de ces alliages dans les constructions métalliques légères. Au contraire, la densité varie très rapidement au voisinage du cérium pur ; sa mesure donne alors une détermination quantitative du magnésium dans le cérium.

4° L'étude magnétique du cérium et du magnésium purs souligne la nécessité d'éliminer totalement le fer de ces métaux constituants. — En effet, les propriétés paramagnétiques du cérium ne sont pas très fortement modifiées, à température ordinaire, par la présence de proportions notables de fer (1,2 o/o) ; mais, au cours de la préparation des alliages, ce dernier élément est précipité par le magnésium dans lequel il est insoluble.

Il en résulte qu'une trace de fer, qui, à température ordinaire, modifie peu les propriétés magnétiques du cérium, suffit pour que l'on puisse constater sur les alliages cérium-magnésium des phénomènes de saturation importants. J'ai pu établir que *ces propriétés ferromagnétiques*, constatées par Haughton et Schofield, *sont intégralement dues au fer précipité dans l'alliage.*

5° Les alliages cérium-magnésium sont purement paramagnétiques, quelle que soit leur concentration, aussi bien à température ordinaire qu'au point d'ébullition de l'azote liquide.

6° La variation du coefficient d'aimantation avec le titre en cérium met en évidence les composés définis et le domaine de solution solide indiqués par Vogel. — Aux basses températures, les alliages, qui suivent la loi de Weiss, possèdent un coefficient d'aimantation élevé. De ce fait, les singularités de la variation de χ (changement de direction, extremum) sont amplifiées considérablement à basse température. *Certaines irrégularités de la courbe* $\chi = f(c)$, *qui pourraient passer inaperçues à 288° K, parce qu'elles sont de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience, sont importantes à 78° K et mettent en évidence, sans ambiguïté possible, l'existence des combinaisons définies.* En particulier, le composé CeMg, à peine marqué sur la courbe à température ordinaire, est indiqué à 78° K, par un maximum très accentué.

7° J'ai étudié, d'une façon systématique, les propriétés thermomagnétiques des alliages titrant de 0 à 99 o/o de cérium.

a) *De 78° à 300° K, les alliages obéissent à la loi de Weiss* $\chi(T - \theta) = C$. — Cependant, les alliages riches en magnésium présentent une anomalie due au magnésium libre. Les courbes de variation de C, σ et surtout θ en fonction du titre en cérium possèdent des points singuliers qui correspondent aux différentes phases du diagramme d'équilibre. Le moment magnétique moyen varie, en fonction du titre atomique, suivant deux droites qui se coupent à la concentra-

tion du composé CeMg. *Lorsque les alliages sont formés par le mélange de deux constituants insolubles l'un dans l'autre à l'état solide* ($Mg + CeMg_9$, $CeMg_3 + CeMg_9$; $CeMg + Ce$), *il existe une relation linéaire entre* θ *et* C ; les droites en $\frac{1}{\chi}$ sont alors concourantes.

b) *De 300° à 780° K, les alliages riches en cérium ne suivent pas la loi de Weiss.* — Entre 77 et 85 o/o de cérium, les courbes en $\frac{1}{\chi}$ et T ne sont pas réversibles et présentent un point d'inflexion qui évolue avec la teneur en cérium. *La solution solide de* CeMg *dans* $CeMg_3$ *subit donc par recuit une transformation importante* et les propriétés des alliages recuits diffèrent notablement de celles des alliages trempés.

Entre 85 et 99 o/o de cérium, les courbes en $\frac{1}{\chi}$ et T des alliages trempés sont légèrement incurvées et réversibles sans que l'on note de réaction en phase solide. Ces courbes semblent indiquer que la solubilité du cérium dans CeMg, à peu près nulle à 288° K, augmente légèrement à mesure que l'on élève la température.

8° Les domaines d'existence des états allotropiques du cérium sont fortement modifiés par la présence de faibles quantites de magnésium. A température ordinaire, l'état γ devient instable et l'évolution $\gamma \rightarrow \beta$ est d'autant plus rapide que la teneur en magnésium est plus élevée.

Lorsque la teneur en magnésium est supérieure à 1 o/o, seul le cérium β, *dont le réseau hexagonal a des paramètres voisins de ceux du magnésium, reste stable.*

A basse température, les propriétés qui permettent de définir l'état γ n'évoluent pas dans le même sens. Tandis que *le cycle de dilatation* caractérisant la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ *diminue progressivement, le cycle magnétique passe par un maximum*, pour environ 0,2 o/o de magnésium. Ce dernier phénomène, de grande ampleur, reste inexpliqué.

9° Les mesures thermomagnétiques permettent de déterminer la nature des différentes phases en présence : la solution solide de CeMg dans $CeMg_3$ et les composés $CeMg_9$, $CeMg_3$, CeMg.

On peut penser qu'il en serait de même pour d'autres alliages paramagnétiques obéissant à la loi de Weiss. La connaissance des courbes de variation, avec le titre, des différentes grandeurs magnétiques (en particulier celle de θ et celle de χ à basse température) ainsi que les relations qui existent entre θ et C suffiraient pour établir le diagramme d'état.

BIBLIOGRAPHIE

1. F. Trombe. — *C. R.*, **198** (1934), 1591.
2. F. Trombe. — *C. R.*, **219** (1944), 96.
3. Ch. Henry La Blanchetais. — *C. R.*, **220** (1945), 392.
4. F. Trombe et M. Foex. — *C. R.*, **217** (1943), 501.
5. F. Trombe et M. Foex. — *Ann. de Chimie* [11], **19** (1944), 417-445.
6. M. Foex. — *C. R.*, **219** (1944), 117.
7. Haughton et Schofield. — *J. Inst. of Metals*, **60** (1937), n° 1, 339.
8. Vogel. — *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **91** (1915), 277.
9. Guertler. — *Metallographie*, Berlin **1**, 2e partie (1921).
10. Muthmann et Beck. — *Lieb. Ann.*, **331** (1908), 46-57.
11. B. F., n° 858 371 ; — B. F., n° 489 155 ; — B. All., n° 342 586, 15 avril 1929 ; — B. F., n° 858 372.
12. B. F., n° 692 240.
13. Ch. Henry La Blanchetais. — *C. R.*, **220** (1945), 313.
14. F. Trombe. — *C. R.*, **215** (1942), 539.
15. M. Trombe. — *C. R.*, **216** (1943), 888.
16. F. Trombe et F. Mahn. — *Ann. de Chimie*, **19** (1944), 348.
17. Neumann et Richter. — *Z. Elektrochemie*, **31** (1925), 296-304.
18. F. Trombe. — *Ann. de Chimie* [11], **6** (1936), 1 à 114.
19. F. Trombe et F. Mahn. — *C. R.*, **217** (1943), 603.
20. F. Trombe et F. Mahn. — *C. R.*, **220** (1945), 778.
21. Hopkins et Williams Ltd. — *Organic Reagents for Metals*, London, E. C. 1. (1944).
22. Biltz et Pieper. — *Z. Anorg. Chem.*, **134** (1924), 23.
23. Rossi et Iandelli. — *Atti Acad. Lincei*, **19** (1934), 415.
24. Nowotny. — *Z. für Metallkunde*, cahier 11, novembre 1942.
25. F. Laves. — *Naturwissenschaften*, **31** (1943), 96.
26. L. Guillet. — *Rev. Métall.*, **19** (1922), 362.
27. A. Portevin. — *Bull. Soc. Ing. Civils* [8], **76** (1923), 486.
28. J. C. Mc Donald. — Trans. Am. Inst. Mining Met. Engrs. *Inst. Metals Div.*, Tech. Pub., n° 1 247 (1940), 3 pp.
29. Foex et Forrer. — *J. de Phys.* [6], **7** (1926), 180.
30. W. Klemm et H. Bommer. — *Z. Anorg. Chem.*, **231** (1937), 163.
31. L. F. Wereschtschagin, L. W. Schunikof et B. G. Lazarew. — *Phys. Z. Sowjetunion*, **10** (1936), 6:8.
32. C. Starr et A. R. Kaufmann. — *Phys. Rev.*, **58** (1940), 657.
33. Honda. — *Ann. Phys. Lpz* [4], **32** (1910), 1044.
34. A. E. van Arkel. — *Reine Metalle*. Berlin (1939), 123.
35. F. Mahn. — *C. R*, **218** (1944), 509.
36. G. Foex. — *Mémorial des sciences physiques*, fascicule 27 (1935).

37. P. Collet et G. Foex. — *J. Phys. Rad.* [7], **2** (1931), 290.
38. G. Foex. — *Ann. de Phys.* [9], **16** (1921), 174.
39. Fahlenbrach. — *Ann. der Phys.*, **14** (1932), 524.
40. Boulle. — Exposé d'actualité à la Société Chimique (8 janvier 1943).
41. F. Mahn. — *C. R.*, **223** (1946), 78-79.
42. Stenzel et Weerts. — *Z. Kristallogr.*, Bd **84** (1933), 39.
43. A. W. Hull. — *Phys. Rev.*, **18** (1921), 88.
44. F. Trombe et M. Foex. — *C. R.*, **223** (1946), 949.
45. Erbert, Hartmann et Peisker. — *Z. Anorg. Chem.*, **213** (1933), 126.
46. E. L. Dupuy. — *C. R.*, **158** (1914), 793.
47. Honda et Sone. *Sci. Repts Tohoku Imp. Univers.*, **2** (1913), 1.
48. Honda et Endo. — *J. Inst. Metals*, vol. XXXVIII, n° 1, (1927), 29.
49. H. Endo. — *Sci. Repts Tohoku Imp. Univers.*, **14** (1925), 479-512.
50. H. Endo. — *Sci. Repts Tohoku Imp. Univers.*, **16** (1927), 201-234.
51. Shimizu. — *Sci. Repts Tohoku Imp. Univers.*, **21** (1932), 826-850.
52. Smith. — *J. Franklin Inst.*, **192** (1921), 69 et 157.
53. Stephens et Evans. — *Phil. Mag.*, **22** (1936), 435-445.
54. Seeman. — *Z. Metallk.*, **24** (1932), 299.
55. Seemann et Vogt. — *Ann. Physik*, **2** (1929), 976.
56. Vogt. — *Ann. Physik*, **14** (1932), 1.
57. Kusmann. — *Z. Metallk.*, **25** (1933), 259-266.
58. G. Foex. — *J. Phys. et le Radium* [VII], IX, n° 1 (1938), 37-43.
59. C. Manders. — *Ann. de Physique* [11], **5** (1936), 167-231.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Mesure des masses. Application à l'isolement de l'élément 61.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 24 novembre 1947.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. CABANNES.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Pour le Recteur de l'Académie de Paris,
Le Vice-Président du Conseil
de l'Université de Paris,

J. CABANNES.

DÉPÔT LÉGAL : 1948, 1er TRIMESTRE, N° D'ORDRE 714. MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL. N° 802. — 1-1948.